

BEST AVAILABLE COPY

PCT/JP 2004/007775

28. 5. 2004

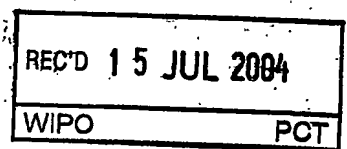
日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 5 月 3 0 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 5 4 6 1 6  
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 5 4 6 1 6]



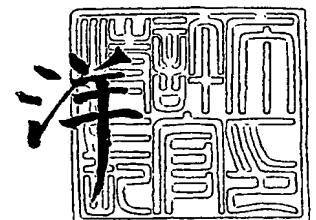
出 願 人  
Applicant(s): 株式会社ブリヂストン

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 7 月 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 5 6 8 7 (

【書類名】 特許願

【整理番号】 BS-204

【提出日】 平成15年 5月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 14/06  
C23C 14/34

【発明の名称】 炭化ケイ素単結晶並びにその製造方法及び製造装置

【請求項の数】 39

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都小平市小川西町 3 - 1 7 - 1 0

    【氏名】 丸山 隆之

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都西多摩郡日の出町平井 2 1 9 6 - 4 1 2

    【氏名】 小林 由則

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県入間市東藤沢 6 - 1 2 - 2 3

    【氏名】 門原 拓也

【特許出願人】

    【識別番号】 000005278

    【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】

    【識別番号】 100083806

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 三好 秀和

【選任した代理人】

    【識別番号】 100068342

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 三好 保男

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100100712

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩▲崎▼ 幸邦

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100087365

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗原 彰

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100100929

【弁理士】

【氏名又は名称】 川又 澄雄

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100095500

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 正和

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100101247

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 俊一

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100098327

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 俊雄

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001982

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0110473

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭化ケイ素単結晶並びにその製造方法及び製造装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 反応容器内の第一端部に昇華用原料を収容し、前記反応容器内の昇華用原料に略対向する第二端部に炭化ケイ素単結晶の種結晶を配置し、昇華させた昇華用原料を前記種結晶上に再結晶させて炭化ケイ素単結晶を成長させる炭化ケイ素単結晶の製造方法であって、

前記反応容器内部に封止部を設け、昇華させた昇華用原料の昇華雰囲気からの漏洩を防止しつつ、前記封止部に設けた種結晶上に炭化ケイ素単結晶を成長させる炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 2】 前記封止部の熱膨張係数は種結晶と略同一である請求項 1 記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 3】 前記封止部の材質は、黒鉛である請求項 2 記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 4】 前記封止部は、昇華雰囲気内における単結晶成長可能領域を覆うものである請求項 1 から 3 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 5】 前記炭化ケイ素単結晶をその全成長過程を通してその成長面の全面を凸形状に保持したまま成長させる請求項 1 から 4 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 6】 前記炭化ケイ素単結晶をその全成長過程を通してその成長面を除く全面を前記封止部に接触させたまま成長させる請求項 1 から 5 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 7】 炭化ケイ素単結晶を含む炭化ケイ素の結晶を略山形に成長させる請求項 5 記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 8】 炭化ケイ素単結晶を含む炭化ケイ素の結晶を、その全成長過程を通して、その成長面の全面を、昇華用原料側に近づくほど径が漸次小さくなる略山形を保持したまま成長させる請求項 5 記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 9】 炭化ケイ素単結晶を含む炭化ケイ素の結晶の成長が、第二端部における、反応容器内の周側面部との隣接部を除く領域でのみ行われる請求項 1 から 8 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 10】 炭化ケイ素単結晶を含む炭化ケイ素の結晶が、炭化ケイ素単結晶のみからなる請求項 6 から 9 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 11】 反応容器内の第一端部側に昇華用原料を収容し、前記反応容器内の第二端部側に炭化ケイ素単結晶の種結晶を配置し；

前記第一端部側に配置した第一加熱手段により、昇華用原料を昇華可能となるように昇華雰囲気を形成し；

前記第二端部側に配置した第二加熱手段により、前記第一加熱手段により昇華された前記昇華用原料が前記炭化ケイ素単結晶の種結晶近傍でのみ再結晶可能となるように再結晶雰囲気を形成し、前記昇華用原料を前記炭化ケイ素単結晶の種結晶上に再結晶させる請求項 5 から 10 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 12】 反応容器内において、再結晶雰囲気温度が昇華雰囲気温度よりも 30～300℃低い請求項 11 に記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 13】 第一加熱手段及び第二加熱手段が誘導加熱可能なコイルである請求項 11 又は 12 に記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 14】 第一加熱手段における誘導加熱電流の電流値が、第二加熱手段における誘導加熱電流の電流値よりも大きい請求項 13 に記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 15】 第二加熱手段における誘導加熱電流の電流値を、成長する炭化ケイ素単結晶の径が大きくなるにつれて、連続的又は段階的に小さくする請求項 13 又は 14 に記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 16】 反応容器内の、昇華用原料を収容した第一端部側の温度を  $T_1$  とし、炭化ケイ素単結晶の種結晶を配置した第二端部側の温度を  $T_2$  とし、前記第二端部側における、反応容器の内周側面部との隣接部の温度  $T_3$  とした時、

$T_3-T_2$ 及び $T_1-T_2$ が連続的又は段階的に大きくなる請求項 11 から 15 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 17】 第一加熱手段と第二加熱手段との間に、誘導電流を通電可能であり、前記誘導電流を通電することにより前記第一加熱手段と前記第二加熱手段との間における干渉を防止する干渉防止手段が配置される請求項 13 から 16 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 18】 干渉防止手段が、冷却水を流通可能なコイルである請求項 17 に記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 19】 第一端部が下端部であり、第二端部が上端部である請求項 11 から 18 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 20】 反応容器が、石英管内に配置された坩堝である請求項 11 から 19 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 21】 前記第二端部における炭化ケイ素単結晶の成長が行われる領域に隣接する内側領域と、前記内側領域の外周に位置する外周領域とが別の部材で形成され、かつ前記内側領域を形成する部材の一端が反応容器内に設けられる封止部に接し、他端が反応容器の外部に露出している請求項 11 から 20 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 22】 前記第二端部における、前記封止部の少なくとも内周側面部の表面が、ガラス状カーボンである請求項 1 から 21 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 23】 昇華用原料が、高純度のアルコキシシラン及びアルコキシシラン重合体から選択される少なくとも 1 種をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度の有機化合物を炭素源とし、これらを均一に混合して得た混合物を非酸化性雰囲気下で加熱焼成して得られた炭化ケイ素粉末である請求項 5 から 22 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 24】 昇華用原料が、高純度のアルコキシシランをケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度の有機化合物を炭素源とし、これらを均一に混合して得た混合物を非酸化性雰囲気下で加熱焼成して得られた炭化ケイ素粉末である請求項 5 から 22 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 25】 昇華用原料が、高純度のアルコキシシラン及び高純度のアルコキシシランの重合体をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度の有機化合物を炭素源とし、これらを均一に混合して得た混合物を非酸化性雰囲気下で加熱焼成して得られた炭化ケイ素粉末である請求項 5 から 22 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 26】 昇華用原料が、高純度のメトキシシラン、高純度のエトキシシラン、高純度のプロポキシシラン、高純度のブトキシシランからなる群から選択される少なくとも 1 種をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度の有機化合物を炭素源とし、これらを均一に混合して得た混合物を非酸化性雰囲気下で加熱焼成して得られた炭化ケイ素粉末である請求項 5 から 22 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 27】 昇華用原料が、高純度のメトキシシラン、高純度のエトキシシラン、高純度のプロポキシシラン、高純度のブトキシシラン及び重合度が 2 ～ 15 のそれらの重合体からなる群から選択される少なくとも 1 種をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度の有機化合物を炭素源とし、これらを均一に混合して得た混合物を非酸化性雰囲気下で加熱焼成して得られた炭化ケイ素粉末である請求項 5 から 22 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 28】 昇華用原料が、高純度のモノアルコキシシラン、高純度のジアルコキシシラン、高純度のトリアルコキシシラン、高純度のテトラアルコキシシラン及び重合度が 2 ～ 15 のそれらの重合体からなる群から選択される少なくとも 1 種をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度の有機化合物を炭素源とし、これらを均一に混合して得た混合物を非酸化性雰囲気下で加熱焼成して得られた炭化ケイ素粉末である請求項 5 から 22 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 29】 ケイ素源がテトラアルコキシシラン重合体であり、炭素源がフェノール樹脂である請求項 23 ～ 28 に記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。

【請求項 30】 炭化ケイ素粉末の不純物元素の各含有量が 0.5 ppm 以下である請求項 23 ～ 29 に記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法。



【請求項 3 1】 請求項 5 から 3 0 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造方法により製造される炭化ケイ素単結晶。

【請求項 3 2】 非破壊で光学的に画像検出した中空パイプ状の結晶欠陥が  $100 \text{ 個} / \text{cm}^2$  以下である請求項 3 1 に記載の炭化ケイ素単結晶。

【請求項 3 3】 不純物元素の総含有量が  $10 \text{ ppm}$  以下である請求項 3 1 又は 3 2 に記載の炭化ケイ素単結晶。

【請求項 3 4】 昇華させた昇華用原料を再結晶させて炭化ケイ素単結晶を成長させる炭化ケイ素単結晶の製造装置であって、

昇華用原料を収容可能な反応容器本体と；反応容器本体に着脱自在に設けられる蓋部と；炭化ケイ素単結晶の種結晶を設置可能とする熱膨張係数が種結晶と略同一であり、昇華させた昇華用原料の漏洩を防止する封止部と；を有する坩堝を少なくとも備える炭化ケイ素単結晶の製造装置。

【請求項 3 5】 前記封止部は、反応容器に設けられる際に昇華用原料に略対向すると共に種結晶を設置可能とする第一面及び蓋部に対向する第二面とを有する底部と、前記底部の第一面の縁部周縁から立設して底部の第一面と共に中空部を形成する壁部とを備えるものであって、前記底部の第一面が昇華用原料に略対向するように反応容器内部に設けられると、反応容器周側面部の単結晶成長可能領域を覆うものである請求項 3 4 記載の炭化ケイ素単結晶の製造装置。

【請求項 3 6】 前記封止部の材質は、黒鉛である請求項 3 5 記載の炭化ケイ素単結晶の製造装置。

【請求項 3 7】 さらに、前記坩堝における、前記昇華用原料が収容された部分の外周に環巻された状態で配置され、前記昇華用原料を昇華可能となるように昇華雰囲気を形成する第一誘導加熱コイルと；

前記坩堝における、前記種結晶が配置された部分の外周に環巻された状態で配置され、前記第一誘導加熱コイルにより昇華された前記昇華用原料が前記炭化ケイ素単結晶の種結晶近傍でのみ再結晶可能となるように再結晶雰囲気を形成し、前記昇華用原料を前記炭化ケイ素単結晶の種結晶上に再結晶させる第二誘導加熱コイルと；を備える請求項 3 4 から 3 6 のいずれかに記載の炭化ケイ素単結晶の製造装置。

【請求項 38】 さらに、前記第一加熱手段と前記第二加熱手段との間に、誘導電流を通電可能であり、前記誘導電流を通電することにより前記第一加熱手段と前記第二加熱手段との間における干渉を防止する干渉防止手段が配置された請求項 37 に記載の炭化ケイ素単結晶の製造装置。

【請求項 39】 前記干渉防止手段が、冷却水を流通可能なコイルである請求項 38 に記載の炭化ケイ素単結晶の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子デバイス、光学デバイス等として特に好適な炭化ケイ素単結晶、並びに、前記炭化ケイ素単結晶を効率よく製造し得る方法及び装置に関する

【0002】

【従来の技術】

炭化ケイ素は、ケイ素に比し、バンドギャップが大きく、絶縁破壊特性、耐熱性、耐放射線性等に優れることから、小型で高出力の半導体等の電子デバイス材料として、また、光学的特性に優れることから、光学デバイス材料として注目されてきている。かかる炭化ケイ素の結晶の中でも、炭化ケイ素単結晶は、炭化ケイ素多結晶に比し、ウエハ等のデバイスに応用した際にウエハ内特性の均一性等に特に優れるという利点がある。

前記炭化ケイ素単結晶を製造する方法は、従来、いくつか提供されてはいるものの、いずれも得られる炭化ケイ素単結晶に、多結晶や多型の混入や中空パイプ状の結晶欠陥（いわゆるマイクロパイプ）が生じてしまうという問題があった。

そこで、かかる問題を解消した炭化ケイ素単結晶の製造方法として、例えば、図 9 に示すような炭化ケイ素単結晶の製造装置を用いる方法が一般に知られるに至っている。この炭化ケイ素単結晶の製造装置 80 は、昇華用原料 40 を収容可能な反応容器本体 12、及び反応容器本体 12 に対し着脱可能であり、反応容器本体 12 に装着された際に反応容器本体 12 内に収容された昇華用原料 40 に対向する面の略中央に炭化ケイ素単結晶の種結晶 50 を配置可能な蓋部 11 を備えた黒鉛製坩堝 10 と；黒鉛製坩堝 10 を石英管 30 の内部に固定される支持棒 3

1と；石英管30の外周であって黒鉛製坩堝10が位置する部分に略等間隔にかつ螺旋状に環巻された状態で配置された誘導加熱コイル25と；を備える。炭化ケイ素単結晶の製造装置80において、誘導加熱コイル25に電流を通電させこれを加熱させると、その熱で昇華用原料40が加熱される。昇華用原料40は、所定の温度にまで加熱されると昇華する。昇華した昇華用原料40は、再結晶化温度にまで冷却されない限り再結晶しない。ここで、蓋部11側は、昇華用原料40側よりも温度が低く、昇華した昇華用原料40が再結晶し得る雰囲気にあるため、炭化ケイ素単結晶の種結晶50上に炭化ケイ素が再結晶化し、炭化ケイ素の結晶が成長する。

### 【0003】

このとき、炭化ケイ素単結晶の種結晶50上には炭化ケイ素単結晶60が再結晶し成長し、炭化ケイ素単結晶の種結晶50の外周縁部には炭化ケイ素多結晶70が再結晶し成長する。最終的には、図9に示す通り、蓋部11側に陥没した凹部71が輪状に形成され、この凹部71付近乃至蓋部11の外周縁部側は、マイクロパイプ等の欠陥が発生したり、異物である多結晶や多型が混入しこれらが多量に存在する状態にある。そして、蓋部11における、反応容器本体12内部と対向する側の全表面は炭化ケイ素の結晶で覆われ、蓋部11の外周縁部に炭化ケイ素多結晶70が反応容器本体12の内部周側面に接触した状態で成長する。この状態において、室温にまで冷却を行うと、炭化ケイ素多結晶70側から炭化ケイ素単結晶60側に熱膨張差に基づく応力が集中して印加され、図10に示すような、炭化ケイ素単結晶60に割れ等の破損が生じてしまったり、多結晶や多型の混入やマイクロパイプ等の欠陥が生じてしまうことがあった。大口径の炭化ケイ素単結晶の製造が要求されている近時においては、これは克服しなければならない重大な問題となっている。

したがって、かかる割れ等の破損がなく、また、多結晶や多型の混入やマイクロパイプ等の欠陥がない高品質な炭化ケイ素単結晶、並びに、このような高品質な炭化ケイ素単結晶を大口径に効率よく、しかも容易に製造し得る方法及び装置は未だ提供されてなく、これら提供が要望されているのが現状である。

### 【0004】

前記問題を解決する手段としていくつかの技術が提案されているものの改善の余地が残されている（例えば、特許文献1、2参照。）。

【特許文献1】

国際公開公報：WO 02/053813 A1

【特許文献2】

特開 2002-60297号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来における前記諸問題を解決し、前記要望に応え、以下の目的を達成することを課題とする。

本発明は、絶縁破壊特性、耐熱性、耐放射線性等に優れ、半導体ウエハ等の電子デバイス、発光ダイオード等の光学デバイスなどに特に好適であり、多結晶や多型の混入やマイクロパイプ等の欠陥のない高品質な炭化ケイ素単結晶、並びに、前記高品質な炭化ケイ素単結晶を効率よく、かつ割れ等の破損がない状態で大口径にしかも容易に製造し得る方法及び装置が求められていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意研究した結果、昇華雰囲気から昇華材料が漏洩することを防止することにより前記課題が解消されることを見出した。また、本発明者らは種結晶と同一の熱膨張率の部材上に種結晶を配置することにより前記課題が解消することを見出した。

即ち、本発明の第一の側面として、反応容器内の第一端部に昇華用原料を収容し、前記反応容器内の昇華用原料に略対向する第二端部に炭化ケイ素単結晶の種結晶を配置し、昇華させた昇華用原料を前記種結晶上に再結晶させて炭化ケイ素単結晶を成長させる炭化ケイ素単結晶の製造方法であって、前記反応容器内部に封止部を設け、昇華させた昇華用原料の昇華雰囲気からの漏洩を前記封止部により防止しつつ、前記封止部に設けた種結晶上に炭化ケイ素単結晶を成長させる炭化ケイ素単結晶の製造方法が提供される。

前記封止部の熱膨張係数は種結晶と略同一である前記炭化ケイ素単結晶の製造

方法が提供される。

前記炭化ケイ素単結晶を、その全成長過程を通してその成長面の全面を凸形状に保持したまま成長させる前記炭化ケイ素単結晶の製造方法が提供される。

前記昇華用原料が、高純度のアルコキシシラン及びアルコキシシラン重合体から選択される少なくとも 1 種をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度の有機化合物を炭素源とし、これらを均一に混合して得た混合物を非酸化性雰囲気下で加熱焼成して得られた炭化ケイ素粉末である前記炭化ケイ素単結晶の製造方法が提供される。

さらに本発明の第二の側面として、前記製造方法により得られた炭化ケイ素単結晶が提供される。

またさらに本発明の第三の側面として、昇華させた昇華用原料を再結晶させて炭化ケイ素単結晶を成長させる炭化ケイ素単結晶の製造装置であって、昇華用原料を収容可能な反応容器本体と；反応容器本体に着脱自在に設けられる蓋部と；炭化ケイ素単結晶の種結晶を設置可能とする熱膨張係数が種結晶と略同一であり、昇華させた昇華用原料の漏洩を防止する封止部と；を有する坩堝を少なくとも備える炭化ケイ素単結晶の製造装置が提供される。

#### 【0007】

#### 【発明の実施の形態】

##### (炭化ケイ素単結晶の製造方法)

以下、本発明の炭化ケイ素単結晶の製造方法について好ましい形態を挙げて説明する。尚、本発明が以下の形態に制限されないことはいうまでもない。

本発明の炭化ケイ素単結晶の製造方法の好ましい第一の形態として、反応容器内の第一端部に昇華用原料を収容し、前記反応容器内の前記昇華用原料に略対向する第二端部に炭化ケイ素単結晶の種結晶を配置し、昇華させた昇華用原料を前記種結晶上に再結晶させて炭化ケイ素単結晶を成長させる炭化ケイ素単結晶の製造方法であって、前記反応容器内部に封止部を設け、昇華させた昇華用原料の昇華雰囲気からの漏洩を前記封止部により防止しつつ、前記封止部に設けた種結晶上に炭化ケイ素単結晶を成長させる炭化ケイ素単結晶の製造方法が提供される。

本発明によれば前記封止部を設けることにより、昇華雰囲気からの昇華材料の

漏洩が防止されることとなり、その結果、昇華雰囲気における気相成分比の変動が防止されるため高品質大型単結晶の製造が可能となる。

この場合、前記封止部の熱膨張係数を種結晶と略同一とすることが好ましく、前記封止部の材質を黒鉛とすることがさらに好ましい。また前記封止部を昇華雰囲気内における単結晶成長可能領域を覆うものであることがさらに好ましい。

前記封止部の熱膨張係数を種結晶と略同一とすることで、成長した単結晶が接触している坩堝と成長温度の温度差により生じるひび割れが防止されて高品質大型単結晶の製造が可能となる。さらに前記封止部を昇華雰囲気内における単結晶成長可能領域を覆うものとするすることで、坩堝と成長温度の温度差により生じるひび割れがより効果的に防止されて前記作用効果がさらに向上することとなる。

次に、前記炭化ケイ素単結晶の製造方法について炭化ケイ素単結晶の製造装置の好ましい形態の説明を介してより詳しく説明する。

#### 【0008】

##### (炭化ケイ素単結晶の製造装置)

第一の形態：前記炭化ケイ素単結晶の製造方法の実施にあたって使用される製造装置は特に制限されないが、炭化ケイ素単結晶の製造装置の第一の形態としては、昇華用原料を収容可能な反応容器本体と；反応容器本体に着脱自在に設けられる蓋部と；炭化ケイ素単結晶の種結晶を設置可能とし、昇華させた昇華用原料の漏洩を防止する封止部と；を有する坩堝を少なくとも備える製造装置が挙げられる。

この場合、前記反応容器としての坩堝としては、特に制限はなく公知のものの中から適宜選択した少なくとも反応容器本体と蓋部とを備える坩堝に、さらに封止部を設けたものを用いることができる。

昇華用原料が収容される部位としては特に制限はないが、前記炭化ケイ素単結晶の種結晶を配置可能な端部に略対向する端部であることが好ましい。この場合、前記反応容器の内部は筒形状となるが、前記筒形状の軸としては、直線状であってもよいし、曲線状であってもよく、前記筒形状の軸方向に垂直な断面形状としては、円形であってもよいし、多角形であってもよい。前記円形状の好ましい例としては、その軸が直線状であり、かつ前記軸方向に垂直な断面形状が円形で

あるものが好適に挙げられる。

前記反応容器の内部に2つの端部が存在する場合、第一端部側に前記昇華用原料が収容され、第二端部側に前記炭化ケイ素単結晶の種結晶が配置される。以下、前記第一端部を「昇華用原料収容部」と称することがあり、前記第二端部を「種結晶配置部」と称することがある。

前記第一端部（昇華用原料収容部）の形状としては、特に制限はなく、平面形状であってもよいし、均熱化を促すための構造（例えば凸部等）を適宜設けてもよい。

#### 【0009】

前記反応容器においては、前記第二端部（種結晶配置部）側が着脱可能に設計されていることが好ましい。具体的には前記第二端部は、前記反応容器本体に対し蓋部が着脱可能に設計され、かつ後に説明する封止部が反応容器本体と蓋部の接合部を封止可能に配置されると共に蓋部を反応容器に装着した際に封止部が反応容器内部に収納可能に設計されていることが好ましい。この場合、前記第二端部（種結晶配置部）に装着された蓋部と封止部を脱離するだけで、成長した炭化ケイ素単結晶を容易に前記反応容器から分離することができる点で有利である。

#### 【0010】

前記第一端部（昇華用原料収容部）と前記第二端部（種結晶配置部）との位置関係としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記第一端部が下端部であり、前記第二端部が上端部である形態、即ち、前記第一端部と前記第二端部とが重力方向に位置しているのが好ましい。この場合、前記昇華用原料の昇華が円滑に行われ、また、前記炭化ケイ素単結晶の成長が、下方に向かって、即ち重力方向に向かって余分な負荷がかからない状態で行われる点で好ましい。

なお、前記第一端部側には、例えば、前記昇華用原料の昇華を効率よく行う目的で、伝熱性に優れた材料で形成した部材を配置してもよい。

前記部材としては、例えば、外周が前記反応容器内の周側面部と密接可能であり、内部が、前記第二端部に近づくにつれてその径が漸次増加するような逆錘形状もしくは逆錘台形状である部材、などが好適に挙げられる。

なお、前記反応容器の外部に露出する部分には、目的に応じて、ねじ切り、測温用凹部等が設けられていてもよく、前記測温用凹部は、前記第一端部側及び前記第二端部側の少なくとも一方の部分に設けられているのが好ましい。

#### 【0011】

前記反応容器の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、耐久性、耐熱性、伝熱性等に優れた材料で形成されているので好ましく、これらに加えて更に不純物の発生による多結晶や多型の混入等が少なく、前記昇華用原料の昇華と再結晶の制御が容易である等の点で黒鉛製であるのが特に好ましい。

前記反応容器は、単独の部材で形成されていてもよいし、2以上の部材で形成されていてもよく、目的に応じて適宜選択することができる。2以上の部材で形成されている場合としては、前記第二端部が2以上の部材で形成されているものが好ましく、前記第二端部の中心部とその外周部とが別の部材で形成されているのが、温度差もしくは温度勾配を形成できる点でより好ましい。

具体的には、前記反応容器は、第二端部における炭化ケイ素単結晶の成長が行われる領域に隣接する内側領域と、前記内側領域の外周に位置する外周領域とが別の部材で形成され、かつ前記内側領域を形成する部材の一端が反応容器内に設けられる封止部に接し、他端が反応容器の外部に露出していることが特に好ましい。例えば、後に参考例の欄で図7及び8を用いて説明するような2種以上の部材で構成された蓋部を備える反応容器を用いることができる。

この場合、前記第二端部をその外側から加熱した場合、前記外側領域は容易に加熱されるものの、前記内側領域は、前記外側領域との接触抵抗により加熱され難くなる。そのため、前記外側領域と前記内側領域との間で温度差が生じ、前記内側領域の方が前記外側領域よりも若干温度が低く維持され、前記内側領域の方が前記外側領域よりも炭化ケイ素が再結晶し易くすることができる。更に、前記内側領域を形成する部材における前記他端が前記反応容器の外部に露出しているので、前記内側領域は前記反応容器の外部に熱を放熱し易いため、前記内側領域の方が前記外側領域よりも炭化ケイ素が再結晶を生じ易くさせることができる。

なお、前記内側領域を形成する部材における前記他端が前記反応容器の外部に



露出している形態としては、特に制限はなく、前記内側領域を底面とし前記反応容器の外側に向けて連続的又は不連続的にその径が変化する形状、即ち大きくなるか又は小さくなる形状などが挙げられる。

このような形状としては、具体的には、前記内側領域を底面とする柱形状、例えば円柱状、角柱状等が挙げられ、円柱状が好ましく；

前記内側領域を底面とする錘台形状、例えば円錐台状、角錐台状、逆円錐台状、逆角錐台状等が挙げられ、逆円錐台状が好ましい。

また、前記内側領域を形成する部材の一端と前記反応容器内に設けられる封止部との熱接触をよくするため、接触部分を接着するか、又は接触部分の片側あるいは両側に凸形状部や凹凸形状部等を設けることも、前記内側領域の放熱を高め炭化ケイ素が再結晶し易くする点で好ましい。同様の工夫は前記第二端部が単独の部材で形成されているときにも有効であることは言うまでもない。

#### 【0012】

前記反応容器は、第二端部における前記封止部の少なくとも内周側面部の表面が、ガラス状カーボンもしくはアモルファスカーボンであることが好ましい。これにより少なくとも内周側面部の表面で、炭化ケイ素の再結晶化が抑制されるからである。この場合、封止部における種結晶が設置される底部の縁部周縁を含む部分の表面を、前記ガラス状カーボンもしくはアモルファスカーボンとすることが更に好ましい。

#### 【0013】

前記反応容器本体としては、前記昇華用原料を収容することができる機能を有する限り特に制限はなく、公知のものを採用することができる。

前記蓋部としては、前記反応容器本体に対し着脱可能であるものが好ましく、公知のものを採用することができる。前記反応容器本体と前記蓋部とは、嵌合、螺合等のいずれで着脱自在に設計されていてもよいが、螺合によるものが好ましい。

前記反応容器としての坩堝を構成する反応容器本体と蓋部の材質としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができるが、黒鉛製であるものが特に好ましい。

## 【0014】

前記封止部としては、炭化ケイ素単結晶の種結晶を設置可能とするものであって、昇華させた昇華用原料の漏洩を防止できるものであれば特に制限はないが、熱膨張係数が種結晶と略同一であるものが好ましく、前記封止部の材質が黒鉛であることが特に好ましい。

前記封止部は、種結晶を設置可能とする底部を昇華用原料に略対向するように反応容器内部に装着した際に、反応容器の内周側面部を形成して単結晶成長可能領域を覆うものであることがさらに好ましい。前記封止部としては、前記反応容器本体に対し着脱可能であるものが好ましい。前記封止部の材質は黒鉛であることが特に好ましい。

前記炭化ケイ素単結晶の製造装置においては、通常、前記封止部が前記反応容器本体に装着された際に前記反応容器本体内に収容された前記昇華用原料に対向する面の略中央に前記炭化ケイ素単結晶の種結晶が配置される。

## 【0015】

前記反応容器は、断熱材等で囲まれていることが好ましい。この場合、前記反応容器における前記第一端部（昇華用原料収容部）及び前記第二端部（種結晶配置部）の略中央は、測温用窓を形成する目的で、前記断熱材等が設けられていないのが好ましい。また、前記第一端部（昇華用原料収容部）の略中央に前記測温用窓が設けられている場合には、前記断熱材粉等の落下を防ぐための黒鉛製カバー部材等が更に設けられているのが好ましい。

前記反応容器は、石英管内に配置されるのが好ましい。この場合、前記昇華用原料の昇華及び再結晶化のための加熱エネルギーの損失が少ない点で好ましい。

なお、前記石英管は高純度品が入手可能であり、高純度品を用いると金属不純物の混入が少ない点で有利である。

## 【0016】

第二の形態：上記した炭化ケイ素単結晶の製造方法の実施にあたって使用される炭化ケイ素単結晶の製造装置の第二の形態としては、昇華用原料を収容可能な反応容器本体と；反応容器本体に着脱自在に設けられる蓋部と；炭化ケイ素単結晶の種結晶を設置可能とし、昇華させた昇華用原料の漏洩を防止する封止部と；

さらに、前記坩堝における、前記昇華用原料が収容された部分の外周に環巻された状態で配置され、前記昇華用原料を昇華可能となるように昇華雰囲気を形成する第一誘導加熱コイルと；前記坩堝における、前記種結晶が配置された部分の外周に環巻された状態で配置され、前記第一誘導加熱コイルにより昇華された前記昇華用原料が前記炭化ケイ素単結晶の種結晶近傍でのみ再結晶可能となるように再結晶雰囲気を形成し、前記昇華用原料を前記炭化ケイ素単結晶の種結晶上に再結晶させる第二誘導加熱コイルと；を備える前記炭化ケイ素単結晶の製造装置が挙げられる。この場合、さらに、前記第一誘導加熱コイル（第一加熱手段）と第二誘導加熱コイル（第二加熱手段）との間に、誘導電流を通電可能であり、前記誘導電流を通電することにより前記第一誘導加熱コイルと前記第二誘導加熱コイルとの間における干渉を防止する干渉防止コイル（干渉防止手段）が配置されることが好ましい。前記干渉防止コイルは、冷却水を流通可能なコイルであることがさらに好ましい。

#### 【0017】

ここでは前記炭化ケイ素単結晶の製造装置の第一の形態と同一の構成要件については説明を省略し、相違点についてのみ説明する。

前記第一誘導加熱コイルは、通電により加熱し、前記昇華用原料を昇華可能となるように昇華雰囲気を形成することができる限り特に制限はなく、誘導加熱可能なコイルなどが好適に挙げられる。

前記第一誘導加熱コイルは、前記坩堝における、前記昇華用原料が収容された部分の外周に環巻された状態で配置される。

前記第二誘導加熱コイルは、前記第一誘導加熱コイルにより昇華された前記昇華用原料が前記炭化ケイ素の種結晶近傍でのみ再結晶可能となるように再結晶雰囲気を形成し、前記昇華用原料を前記炭化ケイ素の種結晶上に再結晶させることができる限り特に制限はなく、誘導加熱可能なコイルなどが挙げられる。

前記第二誘導加熱コイルは、前記坩堝における、前記炭化ケイ素の種結晶が配置された部分の外周に環巻された状態で配置される。

前記炭化ケイ素単結晶の製造装置においては、前記第一誘導加熱コイルが前記昇華用原料を昇華可能となるように昇華雰囲気を形成し、前記昇華用原料を昇華

させる。そして、前記第二誘導加熱コイルが、前記第一誘導加熱コイルにより昇華された前記昇華用原料が前記種結晶近傍でのみ再結晶可能となるように再結晶雰囲気を形成し、前記昇華用原料を前記種結晶上に再結晶させる。このため、成長する炭化ケイ素単結晶が、その全成長過程において、その成長面の全面がその成長方向に向かって凸形状が維持され、前記蓋部側に陥没した凹部が輪状に形成されることがなく、また、炭化ケイ素多結晶が、前記反応容器本体内の周側面部に接触した状態で成長することもない。このため、成長した炭化ケイ素単結晶を室温まで冷却した際に、炭化ケイ素多結晶側から炭化ケイ素単結晶側に熱膨張差に基づく応力が集中して印加されることがなく、得られる炭化ケイ素単結晶に割れ等の破損が生じてしまうことがない。その結果、従来における前記諸問題、即ち、割れ等の破損がなく、多結晶や多型の混入やマイクロパイプ等の結晶欠陥が存在しない高品質の炭化ケイ素単結晶が効率よくかつ確実に製造することができる。

#### 【0018】

(昇華用原料)

前記昇華用原料としては、炭化ケイ素である限り、結晶の多型、使用量、純度、その製造方法等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記昇華用原料の結晶の多型としては、例えば、4H、6H、15R、3Cなどが挙げられ、これらの中でも6Hなどが好適に挙げられる。これらは、1種単独で使用されるのが好ましいが、2種以上併用されてもよい。

前記昇華用原料の使用量としては、製造する炭化ケイ素単結晶の大きさ、前記反応容器の大きさ等に応じて適宜選択することができる。

前記昇華用原料の純度としては、製造する炭化ケイ素単結晶中への多結晶や多型の混入を可能な限り防止する観点からは、純度の高いことが好ましく、具体的には、不純物元素の各含有量が0.5ppm以下であるのが好ましい。

ここで、前記不純物元素の含有量は、化学的な分析による不純物含有量であり、参考値としての意味を有するに過ぎず、実用的には、前記不純物元素が前記炭化ケイ素単結晶中に均一に分布しているか、局所的に偏在しているかによっても

、評価が異なってくる。なお、ここで「不純物元素」とは、1989年IUPAC無機化学命名法改訂版の周期律表における1族から17族元素に属しかつ原子番号3以上（但し、炭素原子、酸素原子及びケイ素原子を除く）である元素をいう。また、成長する炭化ケイ素単結晶にn型あるいはp型の導電性を付与するため故意にそれぞれ窒素、アルミニウムなどのドーパント元素を添加した場合はそれらも除くこととする。

前記昇華用原料としての炭化ケイ素粉末は、例えば、ケイ素源として、ケイ素化合物の少なくとも1種と、炭素源として、加熱により炭素を生ずる有機化合物の少なくとも1種と、重合触媒又は架橋触媒とを溶媒中で溶解し乾燥して得られた粉末を非酸化性雰囲気下で焼成することにより得られる。

前記ケイ素化合物としては、液状のものと固体のものとを併用することができるが、少なくとも1種は液状のものから選択する。

前記液状のものとしては、アルコキシシラン及びアルコキシシラン重合体が好適に用いられる。

前記アルコキシシランとしては、例えば、メトキシシラン、エトキシシラン、プロポキシシラン、ブトキシシラン等が挙げられ、これらの中でもハンドリングの点でエトキシシランが好ましい。

前記アルコキシシランとしては、モノアルコキシシラン、ジアルコキシシラン、トリアルコキシシラン、テトラアルコキシシランのいずれであってもよいが、テトラアルコキシシランが好ましい。

前記アルコキシシラン重合体としては、重合度が2～15程度の低分子量重合体（オリゴマー）及びケイ酸ポリマーが挙げられる。例えば、テトラエトキシシランオリゴマーが挙げられる。

前記固体のものとしては、SiO<sub>2</sub>、シリカゾル（コロイド状超微細シリカ含有液、内部にOH基やアルコキシル基を含む）、二酸化ケイ素（シリカゲル、微細シリカ、石英粉末）等の酸化ケイ素が挙げられる。

前記ケイ素化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記ケイ素化合物の中でも、均質性やハンドリング性が良好な点でテトラエト

キシシランのオリゴマー、テトラエトキシシランのオリゴマーと微粉末シリカとの混合物、等が好ましい。

前記ケイ素化合物は、高純度であるのが好ましく、初期における各不純物の含有量が 20 ppm 以下であるので好ましく、5 ppm 以下であるのがより好ましい。

前記加熱により炭素を生じる有機化合物としては、液状のものを単独で用いてもよいし、液状のものと固体のものとを併用してもよい。

前記加熱により炭素を生ずる有機化合物としては、残炭率が高く、かつ触媒若しくは加熱により重合又は架橋する有機化合物が好ましく、例えば、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、ポリビニルアルコール等の樹脂のモノマーやプレポリマーが好ましく、その他、セルロース、蔗糖、ピッチ、タール等の液状物が挙げられる。これらの中でも、高純度のものが好ましく、フェノール樹脂がより好ましく、レゾール型フェノール樹脂が特に好ましい。

前記加熱により炭素を生ずる有機化合物は、1 種単独で用いてもよいし、2 以上を併用してもよい。

前記加熱により炭素を生ずる有機化合物の純度としては、目的に応じて適宜選択することができるが、高純度の炭化ケイ素粉末が必要な場合には各金属を 5 ppm 以上含有していない有機化合物を用いることが好ましい。

#### 【0019】

前記重合触媒及び架橋触媒としては、前記加熱により炭素を生ずる有機化合物に応じて適宜選択できるが、前記加熱により炭素を生ずる有機化合物がフェノール樹脂やフラン樹脂の場合、トルエンスルホン酸、トルエンカルボン酸、酢酸、しゅう酸、マレイン酸、硫酸等の酸類が好ましく、マレイン酸が特に好ましい。

前記加熱により炭素を生ずる有機化合物に含まれる炭素と、前記ケイ素化合物に含まれるケイ素との比（以下「C/S i 比」と略記）は、両者の混合物を 1000℃にて炭化して得られる炭化物中間体を、元素分析することにより定義される。化学量論的には、前記 C/S i 比が 3.0 の時に得られた炭化ケイ素粉末中の遊離炭素が 0% となるはずであるが、実際には同時に生成する SiO gas の揮散により低 C/S i 比において遊離炭素が発生する。この得られた炭化ケイ素粉

末中の遊離炭素量が適当な量となるように予め配合比を決定しておくのが好ましい。通常、1気圧近傍で1600℃以上での焼成では、前記C/Si比を2.0～2.5にすると遊離炭素を抑制することができる。前記C/Si比が2.5を超えると、前記遊離炭素が顕著に増加する。但し、雰囲気圧力を低圧又は高圧で焼成する場合は、純粋な炭化ケイ素粉末を得るためのC/Si比は変動するので、この場合は必ずしも前記C/Si比の範囲に限定するものではない。

なお、前記炭化ケイ素粉末は、例えば、前記ケイ素化合物と前記加熱により炭素を生ずる有機化合物との混合物を硬化することによっても得られる。

前記硬化の方法としては、加熱により架橋する方法、硬化触媒により硬化する方法、電子線や放射線による方法、などが挙げられる。

前記硬化触媒としては、前記加熱により炭素を生ずる有機化合物の種類等に応じて適宜選択することができ、フェノール樹脂やフラン樹脂の場合には、トルエンスルホン酸、トルエンカルボン酸、酢酸、しゅう酸、塩酸、硫酸、マレイン酸等の酸類、ヘキサミン等のアミン酸などが好適に挙げられる。これらの硬化触媒を用いる場合、前記硬化触媒は溶媒に溶解し又は分散される。前記触媒としては、低級アルコール（例えばエチルアルコール等）、エチルエーテル、アセトンなどが挙げられる。

#### 【0020】

以上により得られた炭化ケイ素粉末は、窒素又はアルゴン等の非酸化性雰囲気中、800～1000℃にて30～120分間、焼成される。

前記焼成により前記炭化ケイ素粉末が炭化物になり、前記炭化物を、アルゴン等の非酸化性雰囲気中、1350～2000℃で焼成することにより、炭化ケイ素粉末が生成される。

前記焼成の温度と時間とは、得ようとする炭化ケイ素粉末の粒径等に応じて適宜選択することができ、炭化ケイ素粉末のより効果的な生成の点で前記温度は1600～1900℃が好ましい。

なお、前記焼成の後に、不純物を除去し高純度の炭化ケイ素粉末を得る目的で、例えば、2000～2400℃で3～8時間加熱処理を行うのが好ましい。

以上により得られた炭化ケイ素粉末は、大きさが不均一であるため、解粉、分

級、等を行うことにより所望の粒度にすることができる。

前記炭化ケイ素粉末の平均粒径としては、 $10 \sim 700 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 400 \mu\text{m}$ がより好ましい。

前記平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 未満であると、炭化ケイ素単結晶を成長させるための炭化ケイ素の昇華温度、即ち $1800^\circ\text{C} \sim 2700^\circ\text{C}$ で速やかに焼結を起こしてしまうため、昇華表面積が小さくなり、炭化ケイ素単結晶の成長が遅くなることがあり、また、炭化ケイ素粉末を前記反応容器内へ収容させる際や、成長速度調整のために再結晶雰囲気圧力を変化させる際に、炭化ケイ素粉末が飛散し易くなる。一方、前記平均粒径が $500 \mu\text{m}$ を超えると、炭化ケイ素粉末自身の比表面積が小さくなるため、やはり炭化ケイ素単結晶の成長が遅くなることがある。

前記炭化ケイ素粉末としては、4H、6H、15R、3C、これらの混合物等のいずれであってもよいが、成長させる単結晶と同一の多型が好ましく、高純度のものであることが好ましい。

なお、前記炭化ケイ素粉末を用いて成長させた炭化ケイ素単結晶にn型又はp型の導電性を付与する目的で窒素又はアルミニウムなどをそれぞれ導入することができ、前記窒素又はアルミニウムを前記炭化ケイ素粉末の製造時に導入する場合は、まず前記ケイ素源と、前記炭素源と、窒素源又はアルミニウム源からなる有機物質と、前記重合又は架橋触媒とに均一に混合すればよい。このとき、例えば、フェノール樹脂等の炭素源と、ヘキサメチレンテトラミン等の窒素源からなる有機物質と、マレイン酸等の重合又は架橋触媒とを、エタノール等の溶媒に溶解する際に、テトラエトキシシランのオリゴマー等のケイ素源と十分に混合することが好ましい。

#### 【0021】

前記窒素源からなる有機物質としては、加熱により窒素を発生する物質が好ましく、例えば、高分子化合物（具体的には、ポリイミド樹脂、及びナイロン樹脂等）；有機アミン（具体的には、ヘキサメチレンテトラミン、アンモニア、トリエチルアミン等、及びこれらの化合物、塩類）の各種アミン類が挙げられる。これらの中でも、ヘキサメチレンテトラミンが好ましい。また、ヘキサミンを触媒として合成され、その合成工程に由来する窒素を樹脂1gに対して2.0mmol



1以上含有するフェノール樹脂も、前記窒素源からなる有機物質として好適に用いることができる。これらの窒素源からなる有機物質は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。なお、前記アルミニウム源からなる有機物質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記窒素源からなる有機物質の添加量としては、前記ケイ素源と前記炭素源とを同時に添加する場合には、前記ケイ素源 1 g 当たり窒素が 1 mmol 以上含有することが好ましく、前記ケイ素源 1 g に対して 80~1000  $\mu$ g が好ましい。

#### 【0022】

炭化ケイ素単結晶の製造におけるより具体的な昇華用原料を列記すると以下の通りである。昇華用原料として、高純度のアルコキシシランをケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度の有機化合物を炭素源とし、これらを均一に混合して得た混合物を非酸化性雰囲気下で加熱焼成して得られた炭化ケイ素粉末を用いることが好ましい。また昇華用原料として、高純度のアルコキシシラン及び高純度のアルコキシシランの重合体をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度の有機化合物を炭素源とし、これらを均一に混合して得た混合物を非酸化性雰囲気下で加熱焼成して得られた炭化ケイ素粉末を用いることが好ましい。また昇華用原料として、高純度のメトキシシラン、高純度のエトキシシラン、高純度のプロポキシシラン、高純度のブトキシシランからなる群から選択される少なくとも1種をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度の有機化合物を炭素源とし、これらを均一に混合して得た混合物を非酸化性雰囲気下で加熱焼成して得られた炭化ケイ素粉末を用いることが好ましい。さらに昇華用原料として、高純度のメトキシシラン、高純度のエトキシシラン、高純度のプロポキシシラン、高純度のブトキシシラン及び重合度が2~15のそれらの重合体からなる群から選択される少なくとも1種をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度の有機化合物を炭素源とし、これらを均一に混合して得た混合物を非酸化性雰囲気下で加熱焼成して得られた炭化ケイ素粉末を用いることが好ましい。昇華用原料として、高純度のモノアルコキシシラン、高純度のジアルコキシシラン、高純度のトリアルコキシシラン、高純度のテトラアルコキシシラン及び重合度が2~1

5のそれらの重合体からなる群から選択される少なくとも1種をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度の有機化合物を炭素源とし、これらを均一に混合して得た混合物を非酸化性雰囲気下で加熱焼成して得られた炭化ケイ素粉末を用いることが好ましい。

#### 【0023】

##### (昇華)

前記昇華用原料の昇華は、再結晶化を行うのに必要な加熱を行うための加熱手段とは別個の加熱手段を用いて行うのが、加熱手段の精密制御、独立制御、干渉防止等の点で好ましい。このような形態の場合、加熱手段の数は、2以上となるが、本発明においては2つが好ましい。

前記加熱手段が2つの好ましい形態の場合、前記昇華用原料を昇華可能とする昇華雰囲気を形成するための加熱手段が第一加熱手段であり、昇華された前記昇華用原料が前記炭化ケイ素単結晶の種結晶近傍でのみ再結晶可能とする前記再結晶雰囲気を形成するための加熱手段が第二加熱手段である。

前記第一加熱手段は、前記反応容器の第一端部（昇華用原料収容部）側に配置され、前記昇華用原料を昇華可能とするように昇華雰囲気を形成し、前記昇華用原料を加熱して昇華させる。

前記第一加熱手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、誘導加熱手段、抵抗加熱手段などが挙げられるが、温度制御が容易な点で誘導加熱手段が好ましく、前記誘導加熱手段の中でも、誘導加熱可能なコイルであるのが好ましい。

前記第一加熱手段が誘導加熱可能なコイルである場合、その環巻された巻数としては、特に制限はなく、前記第二加熱手段との距離、前記反応容器の材料等により加熱効率や温度効率が最適となるように決定することができる。

#### 【0024】

##### (炭化ケイ素単結晶の成長)

前記炭化ケイ素単結晶の成長は、前記反応容器の前記第二端部に装着された封止部上に配置された炭化ケイ素単結晶の種結晶上で行われる。

前記炭化ケイ素単結晶の種結晶としては、その結晶の多型、大きさ等について

は、目的に応じて適宜選択することができるが、前記結晶の多型としては、通常、得ようとする炭化ケイ素単結晶の多型と同じ多型が選択される。

前記炭化ケイ素単結晶を前記種結晶上に再結晶化し、成長させるには、前記昇華用原料が昇華する温度よりも低い温度にし、昇華した前記昇華用原料が前記種結晶近傍でのみ再結晶可能となるような再結晶雰囲気を形成することが好ましい。

換言すれば、前記種結晶が配置される面の径方向において、中心部（内側領域の中心）に近づくほど温度が低くなるような温度分布となる雰囲気を形成することが好ましい。

前記再結晶雰囲気の形成は、前記第二加熱手段により好適に行うことができる。このような第二加熱手段は、前記反応容器の第二端部（種結晶配置部）側に配置され、前記第一加熱手段により昇華された前記昇華用原料が炭化ケイ素単結晶の種結晶近傍でのみ再結晶可能となるように再結晶雰囲気を形成し、前記昇華用原料を前記炭化ケイ素単結晶の種結晶上に再結晶させる。

前記第二加熱手段としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、誘導加熱手段、抵抗加熱手段などが挙げられるが、温度制御が容易な点で誘導加熱手段が好ましく、前記誘導加熱手段の中でも、誘導加熱可能なコイルであるのが好ましい。

前記第二加熱手段が誘導加熱可能なコイルである場合、その環巻された巻数としては、特に制限はなく、前記第一加熱手段との距離、前記反応容器の材料等により加熱効率や温度効率が最適となるように決定することができる。

前記第二加熱手段に通電する誘導加熱電流の量は、前記第一加熱手段に通電する誘導加熱電流の量との関係で適宜決定することができ、両者の関係としては、前記第一加熱手段における誘導加熱電流の電流値が、前記第二加熱手段における誘導加熱電流の電流値よりも大きくなるように設定するのが好ましい。この場合、前記昇華用原料が昇華する雰囲気の温度よりも前記種結晶上近傍での再結晶雰囲気の温度の方が低く維持され、再結晶化が容易に行われる点で有利である。

#### 【0025】

また、前記第二加熱手段における誘導加熱電流の電流値としては、成長する炭

化ケイ素単結晶の径が大きくなるにつれて、連続的又は段階的に小さくなるように制御するのが好ましい。この場合、前記炭化ケイ素単結晶が成長するにつれて前記第二加熱手段による加熱量が小さく制御されるので、成長を続ける前記炭化ケイ素単結晶の近傍でしか再結晶が行われず、前記炭化ケイ素単結晶の周囲に多結晶が生ずることが効果的に抑制される点で有利である。

なお、前記第二加熱手段における誘導加熱電流の電流値としては、前記炭化ケイ素単結晶の種結晶の径が大きい場合には小さくなるように制御し、前記径が小さい場合には大きくなるように制御するのが好ましい傾向がある。

本発明においては、前記第二加熱手段は、前記第一加熱手段とは独立にその制御を行うことができるので、炭化ケイ素単結晶の成長速度に応じて、前記第二加熱手段の加熱量を適宜調節することにより、炭化ケイ素単結晶の全成長過程を通して好ましい成長速度を維持することができる。

前記第二加熱手段により形成される再結晶雰囲気気の温度としては、前記第一加熱手段により形成される前記昇華雰囲気気の温度よりも、30～300℃低いのが好ましく、30～150℃低いのがより好ましい。

前記第二加熱手段により形成される再結晶雰囲気気の圧力としては、10～100 Torr (1330～13300 Pa) が好ましい。なお、この圧力条件にする場合には、減圧にしたまま加熱するのではなく、設定温度にまで加熱をしてから減圧を行い、前記所定の数値範囲内になるように圧力条件を調整するのが好ましい。

また、前記再結晶雰囲気気は、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気気にしておくのが好ましい。

#### 【0026】

本発明においては、前記第一加熱手段により制御される、前記反応容器内の、昇華用原料を収容した第一端部（昇華原料収容部）側の温度と、前記第二加熱手段により制御される、前記反応容器内の、前記炭化ケイ素単結晶の種結晶を配置した第二端部（種結晶配置部）側における中心部の温度及び前記中心部の外側に位置し反応容器の内周側面部との隣接部の温度とを、以下のような関係で制御するのが、大径の炭化ケイ素単結晶を得る観点からは好ましい。即ち、昇華用原料

を収容した第一端部側の温度を  $T_1$  とし、炭化ケイ素単結晶の種結晶を配置した第二端部側の温度を  $T_2$  とし、前記第二端部側における、反応容器の内周側面部との隣接部の温度  $T_3$  とした時、 $T_3 - T_2$  及び  $T_1 - T_2$  が連続的又は段階的に大きくなるように制御するのが好ましい。

この場合、 $T_1 - T_2$  が連続的又は段階的に大きくなるので、経時的に、炭化ケイ素単結晶が前記第一端部側に向かって成長を続けても、前記炭化ケイ素単結晶の結晶成長先端側は常に再結晶が起こり易い状態に維持される。一方、 $T_3 - T_2$  が連続的又は段階的に大きくなるので、経時的に、炭化ケイ素単結晶が前記第二端部側における外周方向に向かって成長を続けても、前記炭化ケイ素単結晶の結晶成長外周端側は常に再結晶が起こり易い状態に維持される。その結果、炭化ケイ素多結晶の生成が効果的に抑制され、前記炭化ケイ素単結晶は、その径を拡大しながらその厚みを増す方向に成長を続け、最終的には、炭化ケイ素多結晶等の混入がなく、大径の炭化ケイ素単結晶が得られる点で有利である。

#### 【0027】

本発明においては、前記炭化ケイ素単結晶は、以下の第一の形態及び第二の形態により再結晶し成長する。

第一の形態においては、炭化ケイ素単結晶を、その全成長過程を通して、その成長面の全面を凸形状に保持したまま成長する。この場合、前記炭化ケイ素単結晶の成長面の全面において、単結晶内側に陥没した凹部が輪状に形成されることがない。

第二の形態においては、前記炭化ケイ素単結晶は、その全成長過程を通して、その成長面の全面を凸形状に保持したまま、かつ成長面を除く全面を前記封止部に接触させたまま成長する。

この場合、前記炭化ケイ素単結晶の成長面の全面において、前記反応容器の前記単結晶内側に陥没した凹部が輪状に形成されることがなく、また、成長面以外の部分から欠陥等が発生拡散することがない。また封止部が炭化ケイ素と略同一の熱膨張係数をもつため、成長した炭化ケイ素単結晶を室温まで冷却した際に、炭化ケイ素多結晶側から炭化ケイ素単結晶側に熱膨張差に基づく応力が集中して印加されることがなく、得られる炭化ケイ素単結晶に割れ等の破損が生じてしま

うことがない。

成長する前記炭化ケイ素単結晶の形状としては、その成長面の全面がその成長方向側に凸形状であるのが好ましく、前記第一端部（昇華用原料収容部）と前記第二端部とが対向している場合には、前記昇華用原料側、即ち前記第一端部側に向かってその成長面の全面が凸形状であるのが好ましい。

この場合、多結晶や多型の混入が多く、熱膨張差による応力が集中し易いと考えられるところの、前記第二端部側に陥没した凹部が存在しない点で好ましい。

なお、成長する前記炭化ケイ素単結晶の形状としては、その成長面の全面がその成長方向側と反対側に凹形状となっている部分を含まない限り、前記凸形状となっていなくても平坦な箇所が一部に含まれていてもよい。

また、炭化ケイ素単結晶を含む炭化ケイ素の結晶の形状としては、前記昇華用原料側、即ち前記第一端部側に向かって略山形であるのが好ましく、その径が漸次小さくなる略山形であるのがより好ましい。換言すると、炭化ケイ素単結晶を含む炭化ケイ素の結晶を、その全成長過程を通して、昇華用原料側に近づくほど径が漸次小さくなる略山形を保持したまま成長させることが好ましい。

なお、前記略山形である炭化ケイ素の結晶における裾野部分、即ち外周部分においては、炭化ケイ素多結晶や多型が混入することがあるが、この混入は、前記種結晶の厚み、大きさ、形状等と、前記第二加熱手段による加熱量との条件の組み合わせにより、その発生を防止することができる。前記炭化ケイ素多結晶や多型の混入を防止すると、前記炭化ケイ素を含む炭化ケイ素の結晶が、炭化ケイ素単結晶のみからなるものとすることができるので好ましい。

なお、本発明においては、前記反応容器内の周側面部にリング状の板部材を前記第二端部（種結晶配置部）と略平行に固定配置してもよい。この場合、前記炭化ケイ素単結晶を前記種結晶上に再結晶し成長させる際、前記種結晶上には前記炭化ケイ素単結晶のみを再結晶し成長させることができ、炭化ケイ素多結晶を発生させないか、あるいは前記リング状の板部材上に選択的に析出させることができる。なお、この場合、得られる炭化ケイ素単結晶の径は、前記リング状の板部材の分だけ制約を受ける。

【0028】

本発明においては、前記炭化ケイ素単結晶の効率的な成長を行う目的で、前記第一加熱手段と前記第二加熱手段との間の干渉を防止するための干渉防止手段を用いることが好ましい。

前記干渉防止手段としては、特に制限はなく、前記第一加熱手段及び前記第二加熱手段の種類等に応じて適宜選択することができるが、例えば、干渉防止コイル、干渉防止板などが挙げられ、前記第一加熱手段及び前記第二加熱手段が前記誘導加熱可能なコイルである場合には、干渉防止コイルなどが好適に挙げられる。

前記干渉防止コイル（単に「コイル」と称することがある）は、誘導電流を通電可能であり、誘導電流を通電することにより、前記第一加熱手段と前記第二加熱手段との間における干渉を防止する機能を有するものが好ましい。

前記干渉防止コイルは、前記第一加熱手段と前記第二加熱手段との間に配置されるのが好ましい。この場合、前記第一加熱手段及び前記第二加熱手段による誘導加熱を同時に行った際に、前記干渉防止コイルに誘電電流が流れ、前記干渉防止コイルが両者間における干渉を極小化し防止することができる点で好ましい。

前記干渉防止コイルは、それ自身に流れる誘導電流により加熱されないように設計するのが好ましく、それ自身冷却可能であるのがより好ましく、水等の冷却媒体を流通可能なのが特に好ましい。この場合、前記干渉防止コイルに前記第一加熱手段及び前記第二加熱手段における誘導電流が流れたとしても、前記干渉防止コイルが加熱され破損や周辺部品の不具合等を起こすこともない点で好ましい。

前記干渉防止コイルの環巻された巻数としては、特に制限はなく、前記第一加熱手段及び前記第二加熱手段の種類、これらに通電される電流の量等により異なり一概に規定することはできないが、一重程度であっても十分である。

以上、本発明の炭化ケイ素単結晶の製造方法によると、高品質な本発明の炭化ケイ素単結晶を効率よく、かつ割れ等の破損がない状態で容易に製造することができる。

【0029】

（炭化ケイ素単結晶）

本発明の炭化ケイ素単結晶は、前記本発明の炭化ケイ素単結晶の製造方法により製造される。

本発明の炭化ケイ素単結晶は、非破壊で光学的に画像検出した結晶欠陥（パイプ欠陥）が  $100 \text{ 個} / \text{cm}^2$  以下であるのが好ましく、 $50 \text{ 個} / \text{cm}^2$  以下であるのがより好ましく、 $10 \text{ 個} / \text{cm}^2$  以下であるのが特に好ましい。

前記結晶欠陥は、例えば、以下のようにして検出することができる。即ち、前記炭化ケイ素単結晶に対し、反射照明に適当量の透過照明を加えた照明を当て、前記炭化ケイ素単結晶の表面の結晶欠陥（パイプ欠陥）の開口部に顕微鏡焦点を合わせた際に、前記パイプ欠陥の内部へと続く部分が前記開口部の像よりも弱い影として前記開口部につながって観察することができる条件下で、前記炭化ケイ素単結晶の全面を走査して顕微鏡画像を得た後、前記顕微鏡画像を画像処理することにより、前記パイプ欠陥に特徴的な形状のみを抽出してその数を計測することにより、前記パイプ欠陥を検出することができる。

なお、上記の検出によると、前記炭化ケイ素単結晶の表面に付着した異物や研磨傷、空隙欠陥などの前記パイプ欠陥以外の欠陥が混在する中から、前記パイプ欠陥のみを非破壊で正確に検出することができ、しかも、例えば  $0.35 \mu\text{m}$  程度の微小な前記パイプ欠陥までも正確に検出することができる。一方、従来から、溶融アルカリにより前記パイプ欠陥部分を選択的にエッチングし、拡大して検出する方法が行われているが、この方法の場合には、隣接する前記パイプ欠陥同士がエッチングにより互いに合一し、結果として前記パイプ欠陥の数が少なく検出されてしまうという問題がある。

前記炭化ケイ素単結晶における前記不純物元素の総含有量としては、 $10 \text{ ppm}$  以下であるのが好ましい。

#### （用途）

本発明の炭化ケイ素単結晶は、多結晶や多型の混入やマイクロパイプ等の結晶欠陥がなく、極めて高品質であるので、絶縁破壊特性、耐熱性、耐放射線性等に優れ、半導体ウエハ等の電子デバイス、発光ダイオード等の光学デバイスなどに特に好適に用いられる。

以上、本発明の炭化ケイ素単結晶の製造装置によると、高品質な本発明の炭化



ケイ素単結晶を効率よく、かつ割れ等の破損がない状態で容易に製造することができる。

### 【0030】

#### 【実施例】

以下に実施例及び比較例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が以下の実施例に限定されるものでないことは言うまでもない。

#### (実施例 1)

図 1 に示す炭化ケイ素単結晶の製造装置 1 を用いて炭化ケイ素単結晶を製造した。なお、炭化ケイ素単結晶の製造装置 1 を実施すると本発明の炭化ケイ素単結晶の製造方法をも実施することになる。

炭化ケイ素単結晶の製造装置 1 は、昇華用原料 40 を収容可能な反応容器本体 12 と、反応容器本体 12 に対し螺合により着脱自在に設けられる蓋部 11 と、炭化ケイ素単結晶の種結晶 50 を設置可能とする熱膨張係数が種結晶と略同一であり、昇華させた昇華用原料 40 の漏洩を防止する封止部としてのキャップ 90 とを有する黒鉛製坩堝 10 と；黒鉛製坩堝 10 を石英管 30 の内部に固定させる支持棒 31 と；石英管 30 の外周であって黒鉛製坩堝 10 における昇華用原料 40 が収容された部分に配置された第一誘導加熱コイル 21 と；石英管 30 の外周であって黒鉛製坩堝 10 における蓋部 11 が位置する部分に配置された第二誘導加熱コイル 20 と；前記第一誘導加熱コイル 21 と前記第二誘導加熱コイル 20 との間に、前記第一誘導加熱コイル 21 と前記第二誘導加熱コイル 20 との間における干渉を防止する干渉防止コイルと；を備える。なお、黒鉛製坩堝 10 は、断熱材（図示せず）で覆われている。

前記封止部としてのキャップ 90 は、反応容器本体 12 に設けられる際に昇華用原料 40 に略対向すると共に種結晶 50 を設置可能とする底部 90a と、前記底部の縁部周縁から立設して底部 90a と共に中空部を形成する壁部 90b とを備える。前記キャップ 90 は、反応容器本体 12 の内壁内周に設けられたヒンジ部 18 で保持されて反応容器本体 12 に装着されると、反応容器本体 12 の周側面部の単結晶成長可能領域を覆うものである。図 1 において H で示される壁部 90b の下端から上端までの長手方向距離、即ちキャップ高さは 50 mm であった。

昇華用原料 40 は、上述した高純度のテトラエトキシシラン重合体をケイ素源とし、レゾール型フェノール樹脂を炭素源とし、これらを均一に混合して得た混合物をアルゴン雰囲気下で加熱焼成して得られた炭化ケイ素粉末（6H（一部 3C を含む）、平均粒径が  $200\text{ }\mu\text{m}$ ）であった。

炭化ケイ素単結晶の種結晶 50 は、6H のアチソン結晶であり、その種結晶厚は  $0.9\text{ mm}$ 、直径は  $20\text{ mm}$  であった。

炭化ケイ素単結晶の製造装置 1 において、第一誘導加熱コイル 21 に電流を通電させこれを加熱しその熱で昇華用原料 40 を加熱した。その際反応容器本体 12 の底部を  $2540^{\circ}\text{C}$  にまで加熱した後、アルゴンガス雰囲気で圧力を  $50\text{ Torr}$  ( $6645\text{ Pa}$ ) に維持した。昇華用原料 40 は、所定の温度 ( $2540^{\circ}\text{C}$ ) にまで加熱されて昇華した。

一方、蓋部 11 側は、第二誘導加熱コイル 20 により加熱されている。第二誘導加熱コイルによる蓋部 11 の設定温度は  $2540^{\circ}\text{C}$  であった。

このとき、図 2 に示す通り、炭化ケイ素単結晶の種結晶 50 上には炭化ケイ素単結晶 60 が再結晶し成長し、炭化ケイ素単結晶の種結晶 50 の外周縁部には炭化ケイ素多結晶 70 が再結晶し成長する。炭化ケイ素単結晶 60 の成長は、その全成長過程において昇華用原料 40 側に向かって凸形状が維持され、蓋部 11 側に陥没した凹部が輪状に形成されることがなく、また、炭化ケイ素多結晶 70 が、反応容器本体 12 内の周側面部 13 に接触した状態で成長することもなかった。

その結果、図 3 に示す通り、成長した炭化ケイ素単結晶 60 を室温まで冷却した際に、炭化ケイ素多結晶 70 側から炭化ケイ素単結晶 60 側に熱膨張差に基づく応力が集中して印加されることがなく、得られる炭化ケイ素単結晶 60 に割れ等の破損が生じてしまうこともなかった。

得られた炭化ケイ素単結晶 60 について評価したところ、多結晶や多型の結晶の混入がなく、マイクロパイプの結晶欠陥も  $4\text{ 個}/\text{cm}^2$  とほとんど存在せず極めて高品質であった。

なお、前記マイクロパイプの結晶欠陥の検出は、得られた炭化ケイ素単結晶 6

0を厚み0.4mmに切断し、鏡面研磨により表面粗さ0.4nmのウエハとし、アルカリ洗浄により表面の異物を極力除去した後に、後述の通り検出した。即ち、アルカリ洗浄後の前記ウエハに対し、反射照明に適量の透過照明を加えた照明を当て、前記ウエハ表面のマイクロパイプの開口部に顕微鏡焦点を合わせた際に、前記マイクロパイプの内部へと続く部分が前記開口部の像よりも弱い影として前記開口部につながって観察することができる条件下で、前記ウエハの全面を走査して顕微鏡画像を得た後、前記顕微鏡画像を画像処理することにより、前記マイクロパイプに特徴的な形状のみを抽出してその数を計測することにより、前記マイクロパイプを検出した。なお、この検出では、0.35 $\mu$ m程度の微小なマイクロパイプまでも非破壊で正確に検出した。

実験条件及び得られた単結晶の成長直径、成長高さを表1にまとめる。

### 【0031】

【表1】

表1

	種結晶厚 (mm)	種結晶直径 (mm)	キャップ 高さ (mm)	第一誘導 加熱コイル 設定温度 (℃)	第二誘導 加熱コイル 設定温度 (℃)	成長高さ (mm)	成長直径 (mm)	成長結果
実施例1	0.9	20	50	2540	2540	16	80	中心部単結晶 (周辺部多結晶)
実施例2	0.8	20	50	2527	2501	11.4	66	
実施例3	3.6	20	50	2540	2480	10.6	54.1	
実施例4	0.9	50	50	2540	2540	16.4	84	全面単結晶 (多結晶なし)
実施例5	0.9	50	50	2540	2540	31	100	

### 【0032】

(実施例2及び実施例3)

表1に挙げた実験条件(種結晶厚、キャップ高さ、第一誘導加熱コイル及び第二誘導加熱コイルの設定温度)について変更を加えたことを除いて、前記実施例1と同様にして実験を行った。実施例1と同様の結果が得られた。得られた結果を表1に示す。

(実施例4)

種結晶の直径を20mmから50mmに変更したことを除いて、実施例1と同

様に実験を行った。

その結果、多結晶部の発生がなく全面が単結晶である結晶が得られた。また結晶欠陥は実施例 1 と同様の結果が得られた。

(実施例 5)

成長時間を 20 時間から 40 時間に延長したことを除いて、実施例 4 と同様に実験を行った。

その結果、炭化ケイ素単結晶 60 は、図 11 に示されるように、その上端がキャップ高さ H の昇華用原料 40 側の下端部近傍にまで達し、また炭化ケイ素単結晶 60 の一部が反応容器 10 内のキャップ 90 の壁部 90b に接するまで成長した。最終的に成長高さ 31 mm、成長直径約 100 mm で全面が単結晶である結晶が得られた。結晶欠陥は中心部分の径が 80 mm 程度については実施例 1 とほぼ同様であったが、周側面部に接触した約 10 mm の部分についてはマイクロバンプの発生がやや多かった。

#### 【0033】

(比較例 1)

図 9 に示す炭化ケイ素単結晶の製造装置 80 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして炭化ケイ素単結晶を製造した。

具体的には、封止部としてのキャップ 90 を用いなかった。また石英管 30 の外周であって黒鉛製坩堝 10 における蓋部 11 が位置する部分に配置された第一誘導加熱コイル 21 及び第二誘導加熱コイル 20 を、石英管 30 の外周であって黒鉛製坩堝 10 が位置する部分に略等間隔に螺旋状に環巻された状態で配置された誘導加熱コイル 25 に代え、干渉防止コイル 22 を用いなかった。

比較例 1 では、図 9 に示す通り、蓋部 11 における、反応容器本体 12 内部と対向する側の全表面は炭化ケイ素の結晶で覆われ、蓋部 11 の外周縁部に炭化ケイ素多結晶 70 が反応容器本体 12 の内部周側面に接触した状態で成長した。この状態において、室温にまで冷却を行うと、炭化ケイ素多結晶 70 側から炭化ケイ素単結晶 60 側に熱膨張差に基づく応力が集中して印加され、図 10 に示す通り、炭化ケイ素単結晶 60 に割れ等の欠陥が生じた。

#### 【0034】

**(参考例)**

以上実施例及び比較例を通じて本発明について説明したが、炭化ケイ素単結晶の製造装置における前記封止部は前記した機能を有するものであれば特に形状は制限されるものではない。従って、封止部を置き換えたことを除いて図1で示される製造装置と同一である図4～6に示される製造装置を用いることができる。

即ち、図4に示されるように、封止部を反応容器内壁に設けられたヒンジ部で保持させることに代えて、前記封止部の底部の第一面を昇華用原料に略対向するように反応容器内部に装着した際に、壁部91bの端が反応容器本体の底部まで達し封止部を支える構成としてもよい。また図5や図6に示されるように、封止部を断面略Cの字状の形状とし、反応容器内壁に設けられたヒンジ部18で保持させる構成としてもよい。

さらに、部材15を有する蓋部11に置き換えたことを除いて、図1、図4～図6で示される製造装置と同一である製造装置を用いることができる。具体的には図7及び8に示されるように、蓋部の中心部とその外周部とを別の部材で形成した製造装置を用いることができる。

前述したところが、この発明の好ましい実施形態であること、多くの変更及び修正をこの発明の精神と範囲とにそむくことなく実行できることは当業者によって了承されよう。

**【0035】****【発明の効果】**

本発明によると、絶縁破壊特性、耐熱性、耐放射線性等に優れ、半導体ウエハ等の電子デバイス、発光ダイオード等の光学デバイスなどに特に好適であり、多結晶や多型の混入やマイクロパイプ等の欠陥のない高品質な炭化ケイ素単結晶、並びに、前記高品質な炭化ケイ素単結晶を効率よく、かつ割れ等の破損がない状態で大口径にしかも容易に製造し得る方法及び装置を提供することができる。

**【図面の簡単な説明】****【図1】**

図1は、本発明の炭化ケイ素単結晶の製造方法における初期状態を説明するための概略図である。

**【図 2】**

図 2 は、本発明の炭化ケイ素単結晶の製造方法により炭化ケイ素単結晶を製造している状態を説明するための概略図である。

**【図 3】**

図 3 は、本発明の炭化ケイ素単結晶の製造方法により製造された本発明の炭化ケイ素単結晶の概略図である。

**【図 4】**

図 4 は、本発明の炭化ケイ素単結晶の製造方法に用いた坩堝の他の例を示す概略説明図である。

**【図 5】**

図 5 は、本発明の炭化ケイ素単結晶の製造方法に用いた坩堝の他の例を示す概略説明図である。

**【図 6】**

図 6 は、本発明の炭化ケイ素単結晶の製造方法に用いた坩堝の他の例を示す概略説明図である。

**【図 7】**

図 7 は、本発明の炭化ケイ素単結晶の製造方法に用いた坩堝の他の例を示す概略説明図である。

**【図 8】**

図 8 は、本発明の炭化ケイ素単結晶の製造方法に用いた坩堝の他の例を示す概略説明図である。

**【図 9】**

図 9 は、従来の炭化ケイ素単結晶の製造方法により炭化ケイ素単結晶を製造している状態を説明するための概略図である。

**【図 10】**

図 10 は、従来の炭化ケイ素単結晶の製造方法により製造された炭化ケイ素単結晶の概略図である。

**【図 11】**

図 11 は、本発明の炭化ケイ素単結晶の製造方法における最終状態を説明する

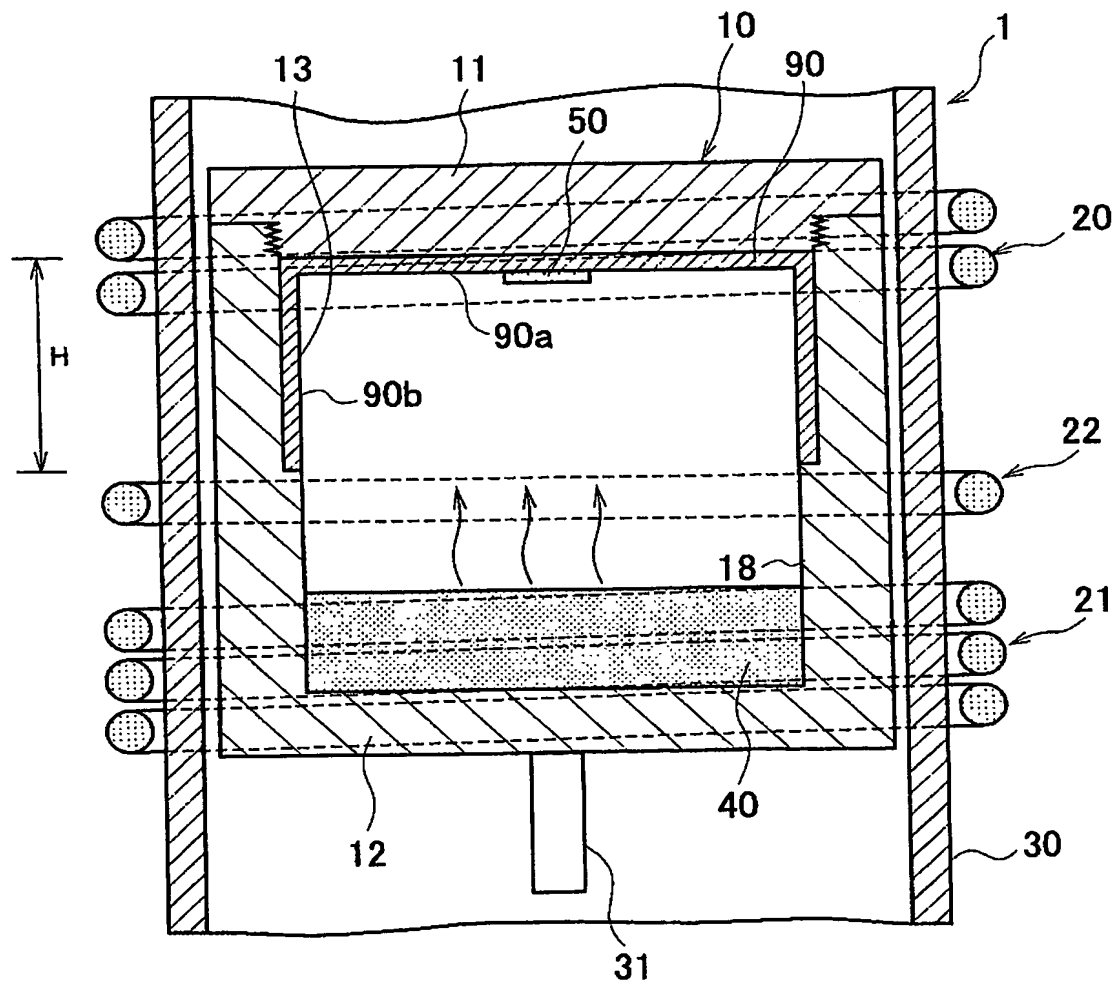
ための概略図である。

【符号の説明】

- 1…炭化ケイ素単結晶の製造装置
- 10…黒鉛製坩堝
- 11…蓋部
- 10…反応容器
- 12…反応容器本体
- 13…周側面部
- 20…第二誘導加熱コイル（第二加熱手段）
- 21…第一誘導加熱コイル（第一加熱手段）
- 22…干渉防止コイル（干渉防止手段）
- 25…誘導加熱コイル
- 30…石英管
- 31…支持棒
- 40…昇華用原料
- 50…炭化ケイ素単結晶の種結晶
- 60…炭化ケイ素単結晶
- 70…炭化ケイ素多結晶
- 71…凹部
- 80…従来の炭化ケイ素単結晶の製造装置
- 90、91、92、93…キャップ（封止部）
- 90a、91a、92a、93a…底部
- 90b、91b、92b、93b…壁部
- 92c…傾斜部

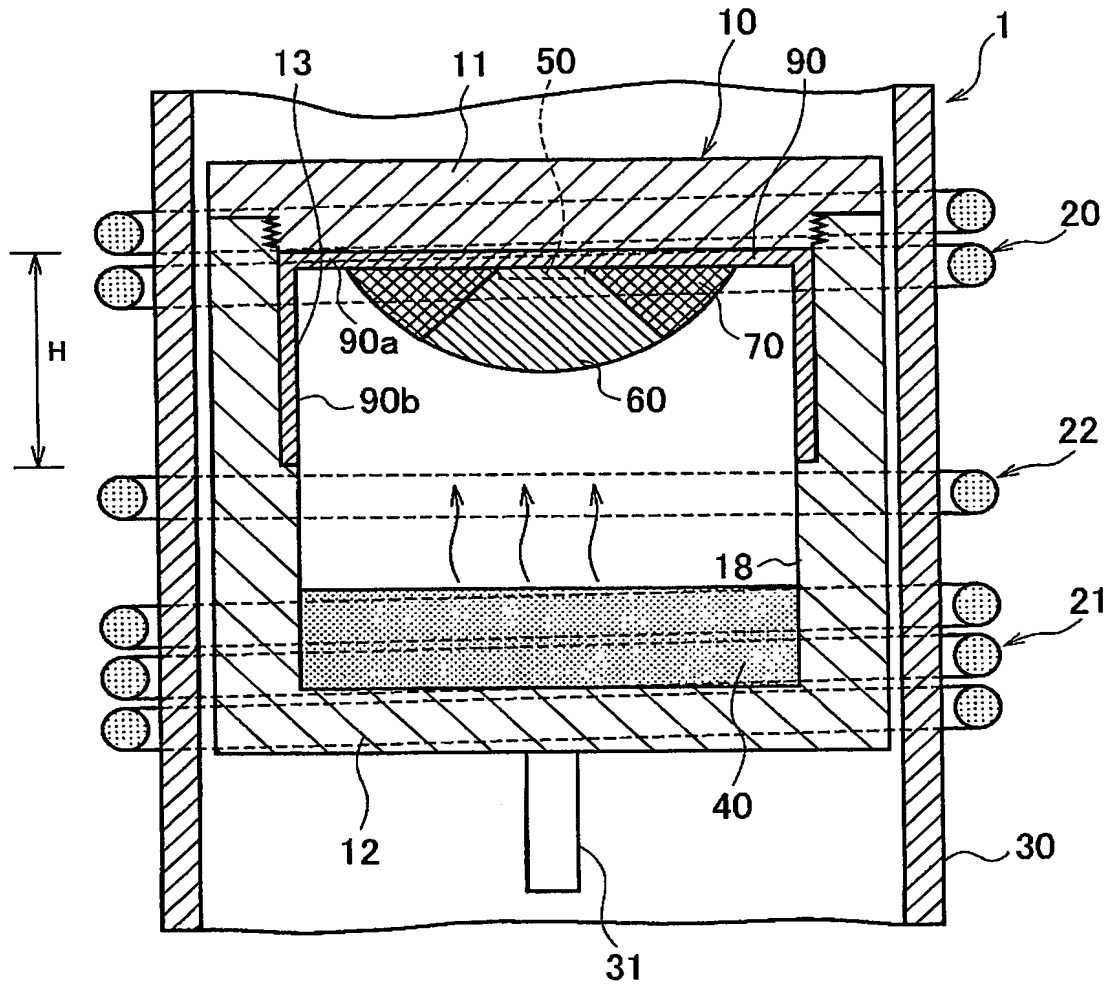
【書類名】 図面

【図 1】

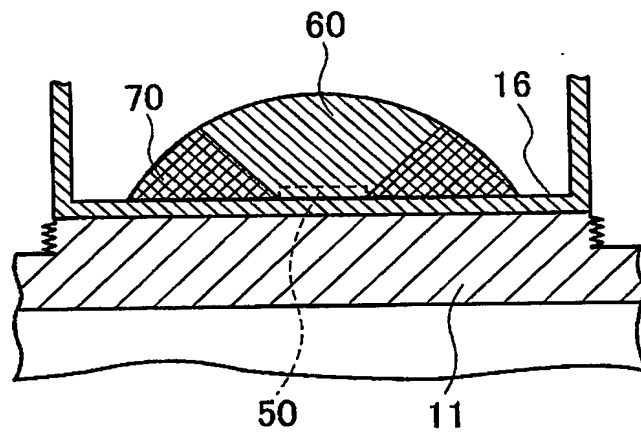




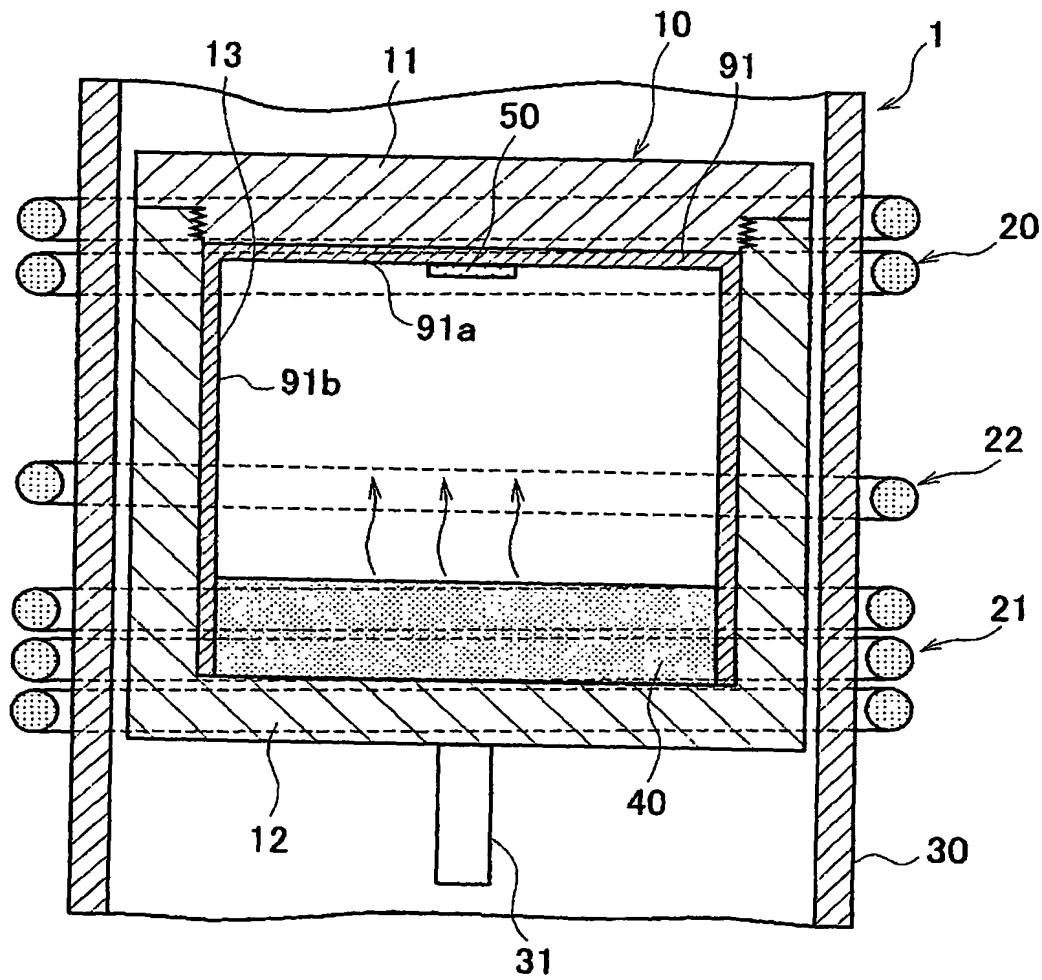
【図 2】



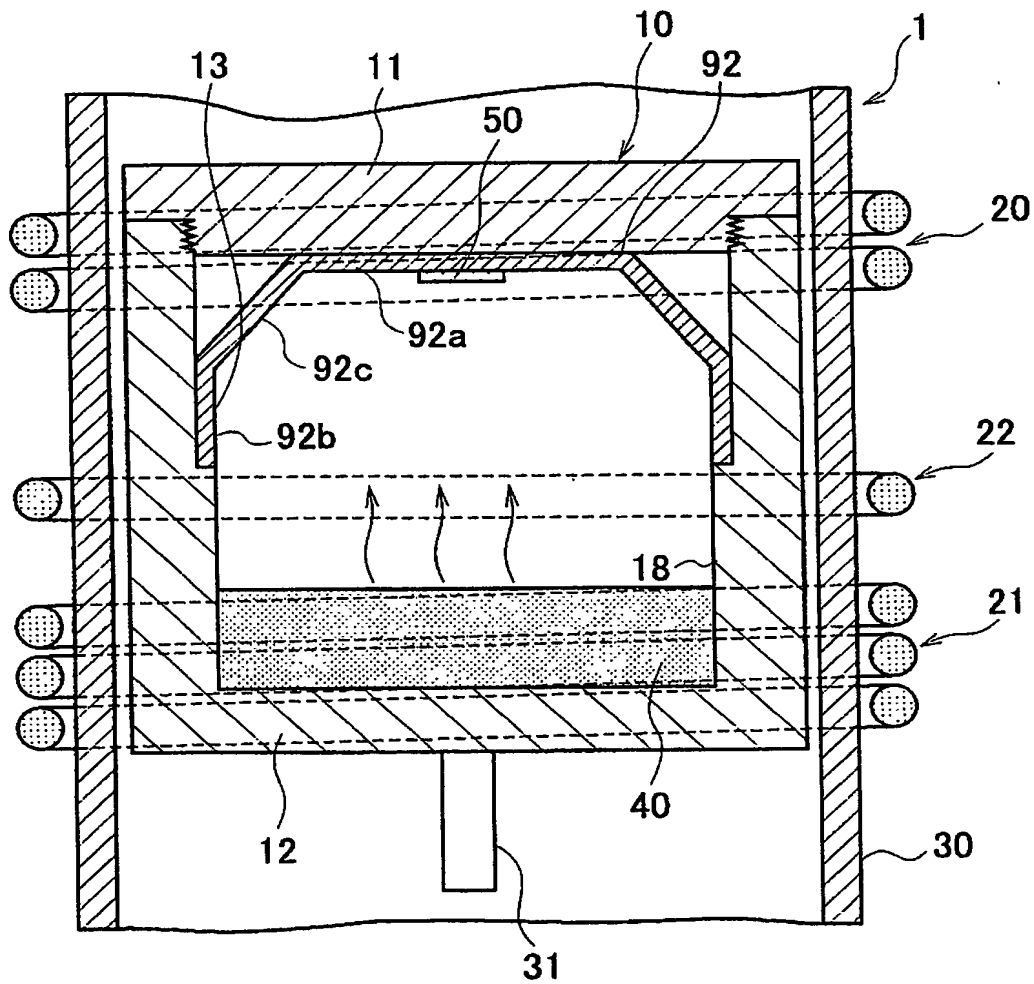
【図 3】



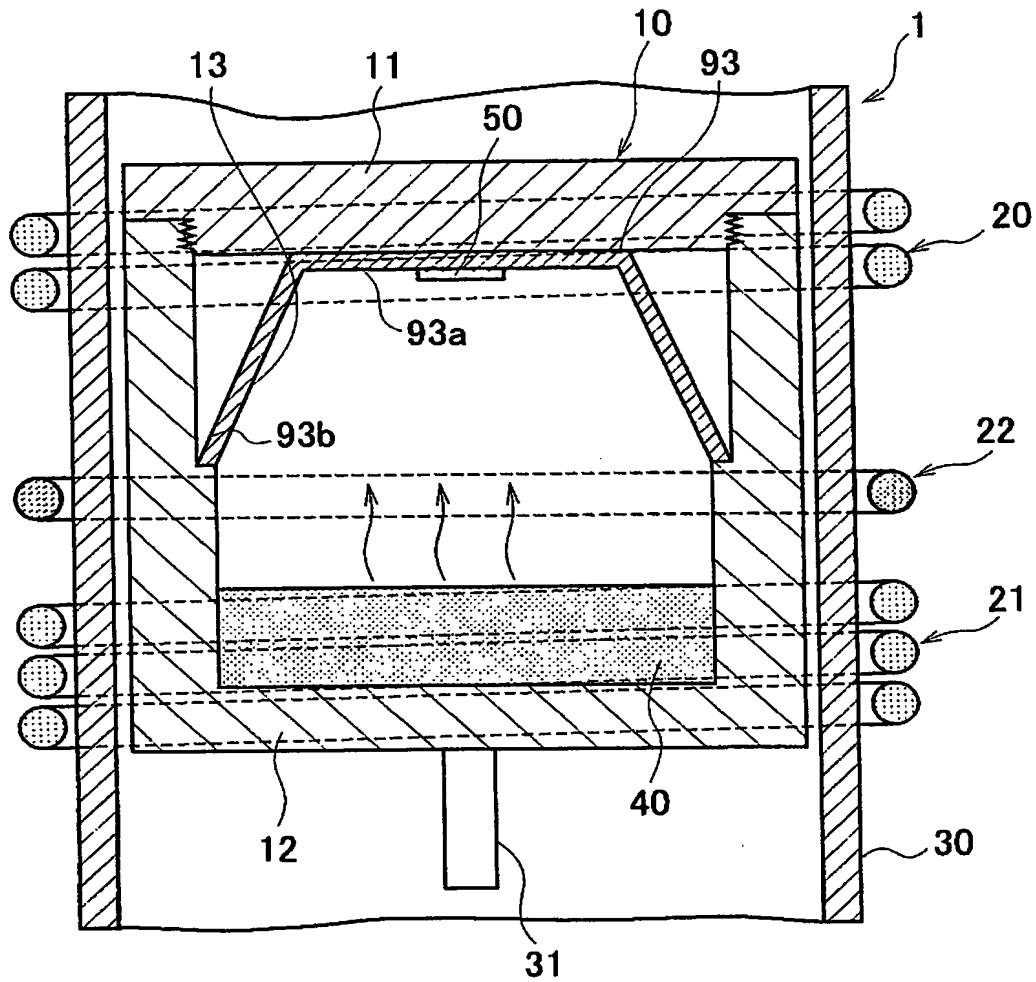
【図 4】



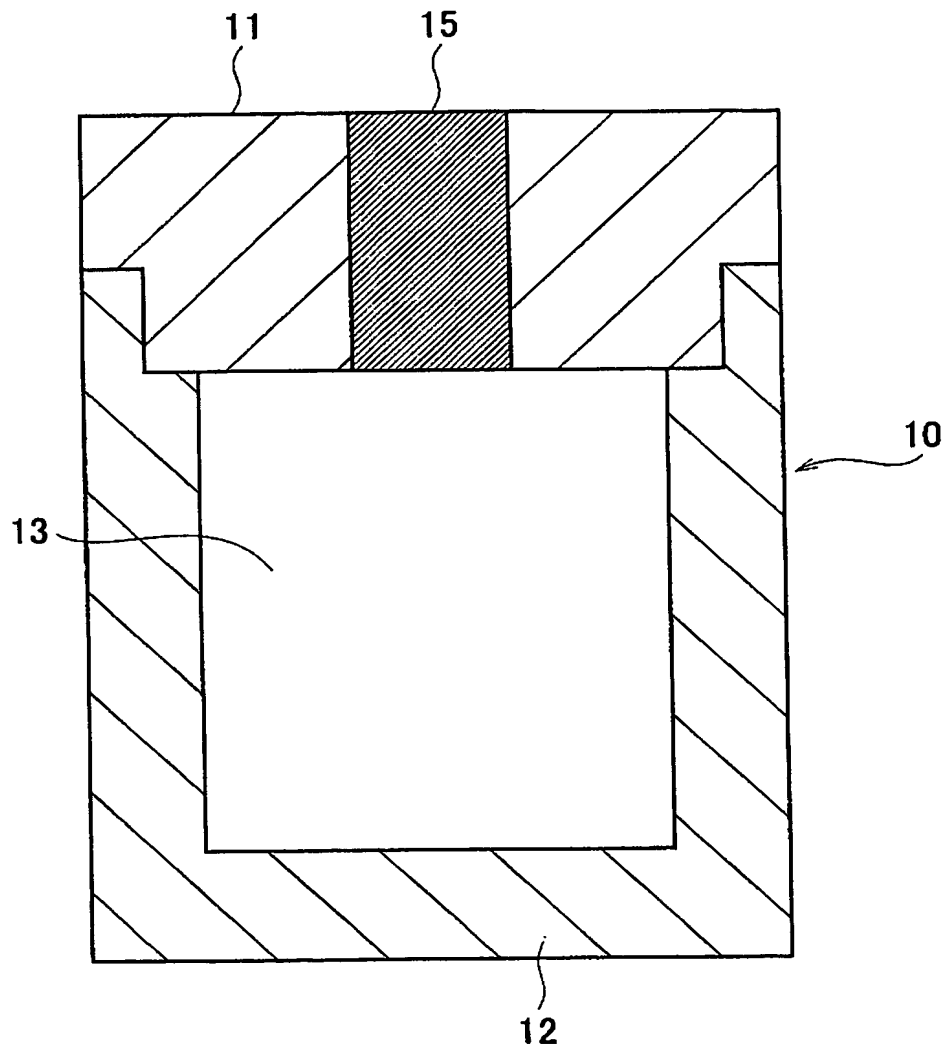
【図 5】



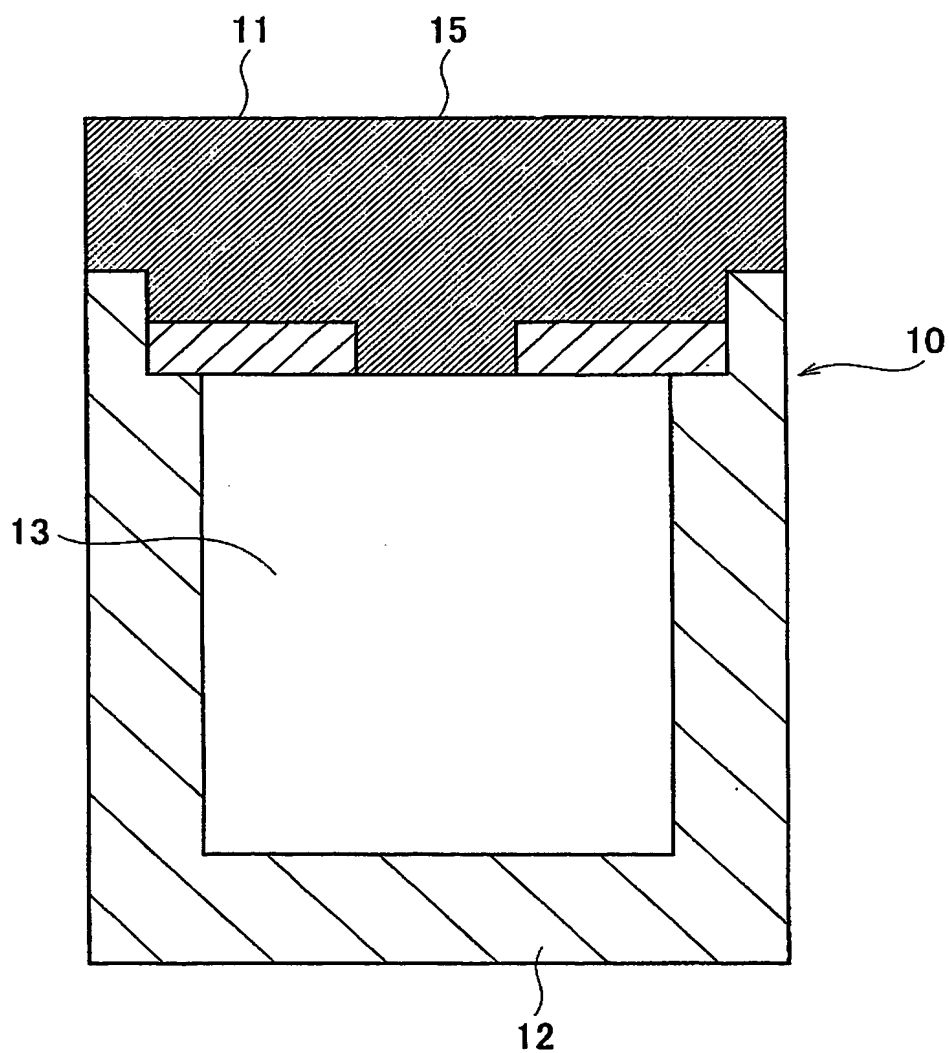
【図 6】



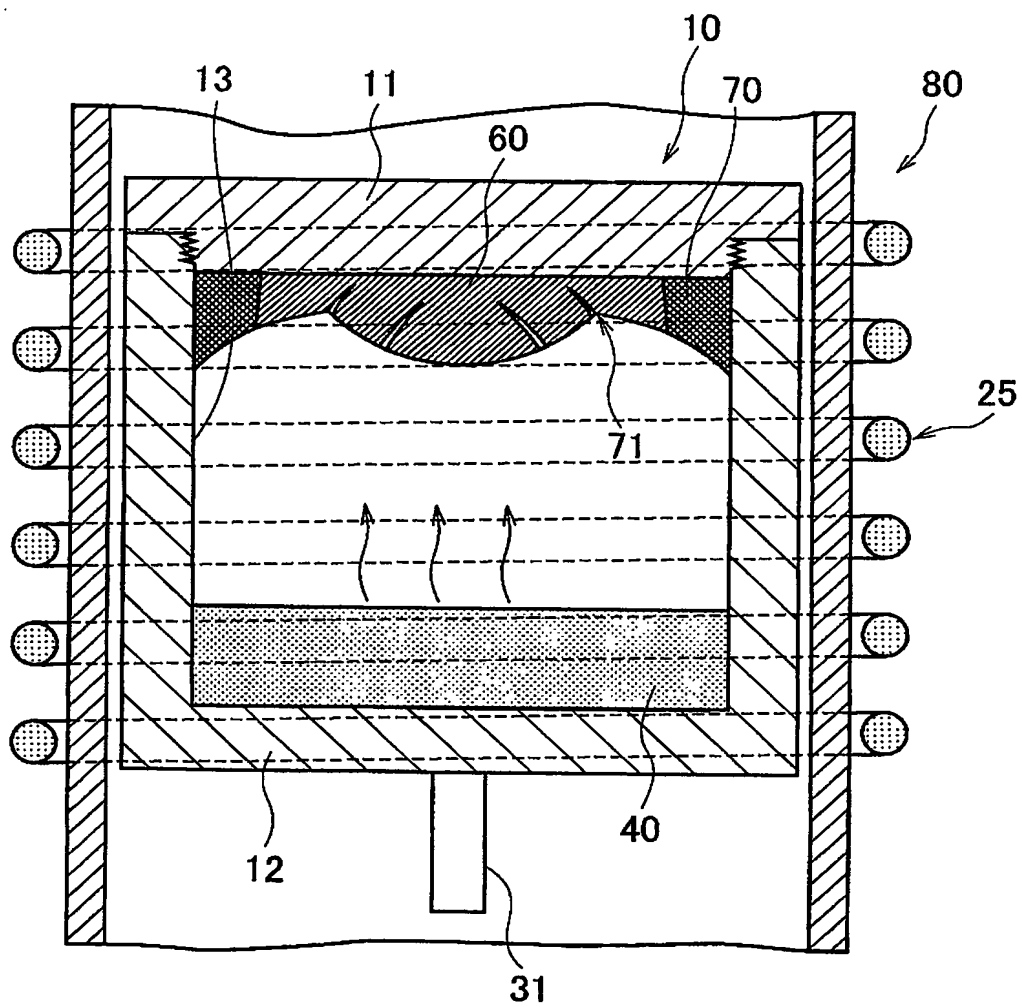
【図 7】



【図 8】

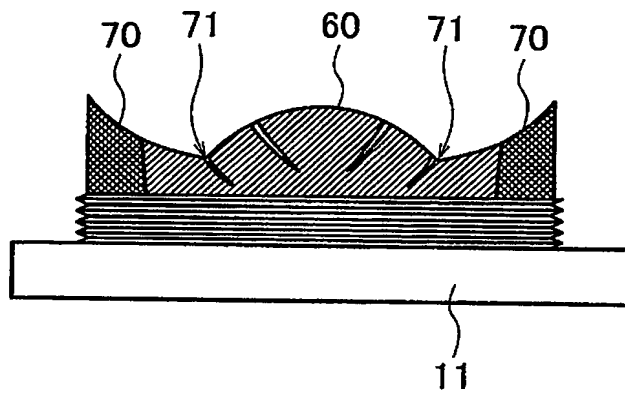


【図 9】

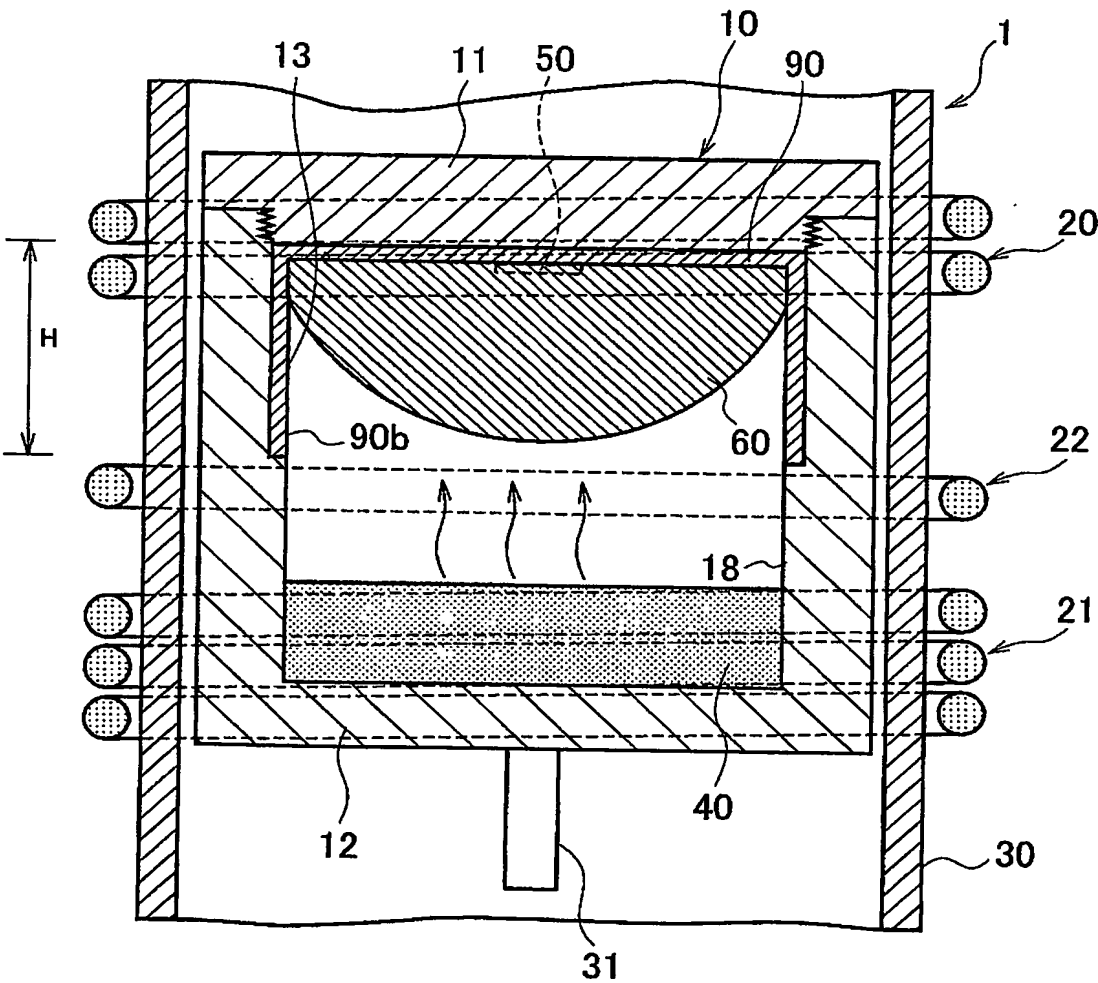




【図 10】



【図 11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 絶縁破壊特性、耐熱性、耐放射線性等に優れ、半導体ウエハ等の電子デバイス、発光ダイオード等の光学デバイスなどに特に好適であり、多結晶や多型の混入やマイクロパイプ等の欠陥のない高品質な炭化ケイ素単結晶を提供する。

【解決手段】 反応容器内の第一端部に昇華用原料を収容し、前記反応容器内の前記昇華用原料に略対向する端部に炭化ケイ素単結晶の種結晶を配置し、昇華させた昇華用原料を前記種結晶上に再結晶させて炭化ケイ素単結晶を成長させる炭化ケイ素単結晶の製造方法であって、前記反応容器内部に封止部を設け、昇華させた昇華用原料の昇華雰囲気からの漏洩を前記封止部により防止しつつ、前記封止部に設けた種結晶上に炭化ケイ素単結晶を成長させる炭化ケイ素単結晶の製造方法

【選択図】 なし

特願 2003-154616

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005278]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋1丁目10番1号

氏 名

株式会社ブリヂストン

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**